

ELEKTROCHEMISCHE UND POLARISATIONSOPTISCHE
UNTERSUCHUNGEN AM PASSIVEN EISEN
IM STATIONÄREN UND INSTATIONÄREN ZUSTAND

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Friedemann Gorn
aus Elbing

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550821_0066

**ELEKTROCHEMISCHE UND POLARISATIONSOPTISCHE
UNTERSUCHUNGEN AM PASSIVEN EISEN
IM STATIONÄREN UND INSTATIONÄREN ZUSTAND**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

Friedemann Gorn

aus Elbing



1. Gutachter: Prof. Dr. K.J. Vetter

2. Gutachter: Prof. Dr. S. Hüfner

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 1969

Tag der Promotion:

12. APR 1969

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. K.J. Vetter ausgeführt. Für eine Reihe klärender Diskussionen und Hinweise, für sein ständiges Interesse am Verlauf der Arbeit sowie für die Bereitstellung der notwendigen Mittel bin ich Herrn Prof. Dr. K.J. Vetter zu tiefem Dank verpflichtet. Frau I. Eiselt danke ich für ihre chemisch-technische Assistenz, insbesondere für ihre äußerst gewissenhafte Mitarbeit bei der Durchführung systematischer Meßreihen.

Inhaltsübersicht

=====

	Seite
Einleitung: Das Passivitätsphänomen beim Eisen.....	5
a) Grundlegende Befunde und allgemeine Theorie.....	5
b) Der für die vorliegende Arbeit maßgebliche Themenbereich.....	10

T e i l I

Spezielle elektrochemische Untersuchungen am passiven Eisen.....	15
1.Kapitel: Der Einfluß der Stromdichte beim Umsatz bestimmter Elektrizitätsmengen auf die Ausbildung stationärer Elektrodenpotentiale.....	15
I.1.a) Die Meßzelle und die Vorbereitung der Meßelektroden.....	15
I.1.b) Die elektrische Versuchsanordnung.....	19
I.1.c) Durchführung und Ergebnisse der Versuche.....	23
I.1.d) Informationen über die Korrosion im instationären Elektrodenzustand.....	29
2.Kapitel: Die Aufteilung der umgesetzten Elektrizitätsmengen in einen Korrosionsanteil und einen in der Passivschicht der Elektrode gespeicherten Anteil.....	33
I.2.a) Die elektrochemische Versuchsanordnung für die Korrosionsmessungen in 1n H ₂ SO ₄	33
I.2.b) Versuchsprinzip, Eichmessungen und Messungen bei stationären Verhältnissen.....	38
I.2.c) Durchführung und Ergebnisse der Korrosionsversuche bei instationären Verhältnissen.....	44
I.2.d) Diskussion der Ergebnisse und der Methoden.....	55
I.2.e) Messungen in 0,01n H ₂ SO ₄ + 1n Na ₂ SO ₄	65

Polarisationsoptische (ellipsometrische) Untersuchungen am Eisen unter definierten elektrochemischen Bedingungen.....	75
1.Kapitel: Die methodischen Hilfsmittel zur Ermittlung einer dünnen Oberflächenschicht auf massivem Metall (Immersionssystem).....	75
II.1.a) Häufig verwendete formale Hilfsmittel.....	75
II.1.b) Die Auslegung und Handhabung der experimentellen Hilfsmittel.....	81
II.1.c) Das für die Versuchsauswertung zugrunde gelegte optische Modell.....	90
II.1.d) Die rechnerische Auswertung der ellipsometrischen Daten.....	95
2.Kapitel: Die Durchführung der Versuche.....	107
II.2.a) Der Versuchsaufbau.....	107
II.2.b) Die Verfolgung des Passivschichtaufbaus im stationären Elektrodenzustand.....	118
II.2.c) Die Absolutwerte von Passivschichtdicke und Brechungsindex des Schichtmaterials.....	127
Schluß: Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	137
Literaturverzeichnis.....	152

Einleitung: Das Passivitätsphänomen beim Eisen

a) Grundlegende Befunde und allgemeine Theorie

Unter der Passivität des Eisens im elektrochemischen Sinne versteht man einen in wässrigen Elektrolyten bei genügend hohen Elektrodenpotentialen auftretenden Zustand stark verminderter Auflösungsgeschwindigkeit einer Eisenelektrode. Die Ausbildung dieses Zustands tritt als deutlich zu beobachtender Effekt auf, der in einem starken Abfall der Auflösungsgeschwindigkeit bei Erhöhung des Potentials über einen bestimmten, kritischen Wert hinaus besteht - das Eisen ist vom „aktiven“ in den „passiven“ Zustand übergegangen. Das Passivitätsphänomen tritt bei einer ganzen Reihe von Metallen in mehr oder weniger ausgeprägter Form auf, so daß es offenbar ein Problem allgemeineren Charakters darstellt. Erste Untersuchungen gehen bis auf Hisinger und Berzelius ¹⁾ zurück, und schon 1836 versuchten Schönbein (der auch den Namen „Passivität“ einführte) und Faraday ²⁾, die Passivität durch eine Oxidschichtbedeckung der Metalloberfläche zu erklären, eine Vorstellung, die auch heute noch als prinzipiell richtig anerkannt wird. Grundlegende, moderne Arbeiten, die der Vielfalt der Probleme in allgemeiner Darstellung gerecht werden, stammen von Vetter ^{3,4,5)} und Franck ⁶⁾.

Abb.1 (s. folgende Seite) zeigt schematisch die charakteristische Abhängigkeit der stationären Stromdichte vom Elektrodenpotential, wie sie etwa in verdünnten Säuren am Eisen beobachtet werden kann. Die Stromdichte ist in dem Bereich, in dem keine Gasentwicklungen auftreten, über das Faradaysche Gesetz ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens, während sie sonst eine zusätzliche anodische (Sauerstoffentwicklung) oder kathodische Komponente (Wasserstoffentwicklung) enthält. (Bei dem für $i = 0$ auftretenden Mischpotential kompensieren sich die Komponenten für Wasserstoffentwicklung und Eisenauflösung.)

Das kritische Potential, das den Potentialbereich des aktiven Elektrodenzustands vom Bereich des passiven Zustands trennt, heißt „Flade-Potential“ (ϵ_F) nach Flade ⁷⁾, von dem

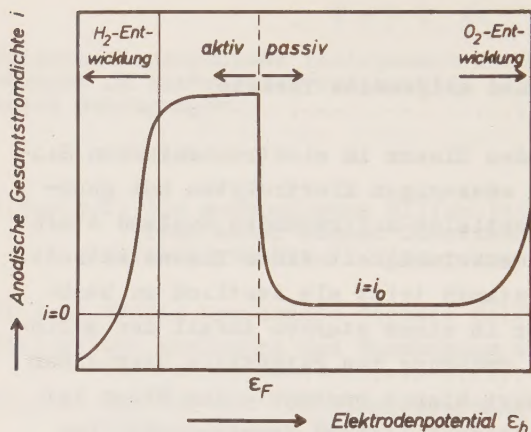


Abb. 1

Die stationäre Stromdichte-Potential-Kurve des Eisens in einem redoxsystemfreien Elektrolyten (schematisch)

es zuerst beobachtet wurde *). Der Abfall der Stromdichte bei Überschreitung des Flade-Potentials beträgt nach Untersuchungen von Franck ⁸⁾, Vetter ^{9,10)} und Weil ¹¹⁾ mehr als sechs Zehnerpotenzen.

Während die Auflösung des aktiven Eisens zum Fe^{2+} -Ion führt, ist nach Messungen von Vetter ¹⁰⁾ die geringe stationäre Stromdichte i_0 im passiven Zustand innerhalb der verfügbaren Bestimmungsgenauigkeit vollständig als eine „Korrosionsstromdichte“ für den Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$ anzusehen, welcher direkt abläuft ohne den Umweg einer eventuellen primären Eisenauflösung zum Fe^{2+} -Ion mit nachfolgender elektrochemischer Autoxydation zum Fe^{3+} -Ion. Dieses Ergebnis stützt die Vetterischen Vorstellungen ^{9,12)}, daß die Korrosion des passiven Eisens nicht in aktiven Poren einer inhibierenden Oberflächenschicht erfolgen kann, sondern daß eine porenfreie, gegen den Elektrolyten aber nicht völlig resistente „Passivschicht“ vorhanden ist (bestehend wahrscheinlich aus $\gamma-Fe_2O_3$ bzw. Oxiden ähnlicher Zusammensetzung), deren äußerst

*) In einem Potentialbereich dicht unterhalb des Flade-Potentials können periodische Wechsel zwischen dem aktiven und dem passiven Zustand stattfinden, die sich in Stromdichte-Oszillationen bemerkbar machen.

langsame Auflösung zu der beobachteten geringen Korrosionsstromdichte führt.

Damit wird ohne weiteres verständlich, daß der Wert der Korrosionsstromdichte i_0 von dem verwendeten Elektrolyten abhängt; insbesondere existiert eine systematische Abhängigkeit von dessen p_H -Wert. Nach Vetter ¹⁰⁾, der die Gültigkeit eines p_H -Gesetzes $\lg i_0 = a - 0,84 p_H$ erkannte, gelten für eine Reihe Schwefelsäure enthaltender Elektrolyte (1 bis $10^{-3}n$ an H_2SO_4) bei $T = 25^\circ C$ Stromdichtewerte zwischen ca. 10^{-5} und $10^{-8} A/cm^2$, während Heusler, Weil und Bonhoeffer ¹³⁾ in 0,1 n und 10 n Natronlauge trotz erhöhter Elektrolyttemperatur von $T = 50^\circ C$ Stromdichten unter $10^{-7} A/cm^2$ fanden.

Bei allen diesen Messungen am passiven Eisen wurde stets innerhalb eines gewissen Potentialbereichs eine Konstanz der jeweiligen stationären Stromdichte festgestellt, wie sie in Abb.1 angedeutet ist. Für 1n H_2SO_4 erstreckt sich dieser Bereich nach Franck u. Weil ¹¹⁾ zwischen den (gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessenen) Potentialen $\epsilon_h \approx 1,0 V$ und $\epsilon_h = 1,66 V$, während oberhalb dieser Werte mit ansteigender Korrosion des Eisens und einsetzender Sauerstoffentwicklung zu rechnen ist.

Zur modellmäßigen Behandlung des Passivitätsphänomens geht man nach Vetter ¹⁴⁾ zunächst von einer reversiblen Oxidelektrode 2.Art aus, wie sie in Abb.2 schematisch dargestellt ist.

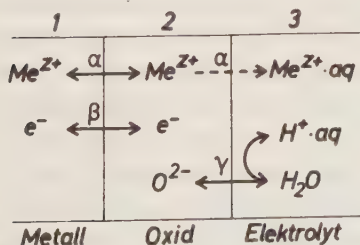


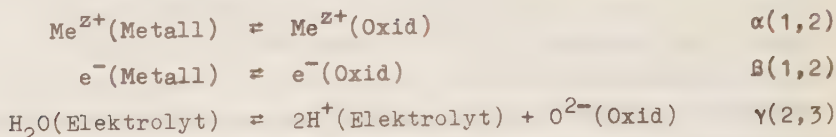
Abb.2

Phasenschema einer Oxidelektrode, bei der sich das Oxid im Gleichgewicht mit dem eigenen Metall und den Wasserstoffionen des Elektrolyten befindet.

Als Gleichgewichtsbedingung ist die Forderung anzusehen, daß die Elektrodenbruttoreaktion



reversibel ablaufen kann. Diese Forderung ist erfüllt, wenn die drei Reaktionen



im Gleichgewicht stehen, denn durch geeignete Addition dieser Reaktionen ergibt sich die Bruttoreaktion (1) ($z = 2n$ ist die mittlere Wertigkeit des Metalls im Oxid). Ein Gleichgewicht der Reaktion $\alpha(2,3): \text{Me}^{z+}(\text{Oxid}) \rightleftharpoons \text{Me}^{z+}(\text{Elektrolyt})$ ist also zur Erfüllung der obigen Gleichgewichtsbedingung nicht erforderlich, d.h. die Existenz eines Korrosionsstromes i_o (der gerade einem makroskopischen Ablauf der Reaktion $\alpha(2,3)$ entspricht) ist für die Ausbildung des reversiblen Elektrodenpotentials belanglos. Das Potential ergibt sich zu:

$$\epsilon_h = \frac{\Delta G(n)}{2nF} - \frac{RT}{F \lg e} p_H \quad (2)$$

Dabei ist ϵ_h das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Elektrodenpotential und $\Delta G(n)$ die freie Bildungsenthalpie eines Mols MeO_n nach:

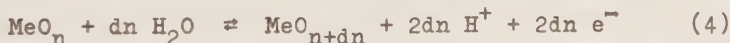


Ein entsprechend berechnetes Potential müßte als Bildungspotential des Oxides MeO_n mit dem oben erklärten Flade-Potential übereinstimmen. Franck⁸⁾ konnte beim Eisen tatsächlich eine Potentialabhängigkeit entsprechend Gl.(2) bestätigen, jedoch nicht einen der Werte $\Delta G(n)/2nF$, die sich mit den Bildungsenthalpien und -entropien der bekannten Oxide FeO_n ($n = 1: \text{FeO}$, $n = 4/3: \text{Fe}_3\text{O}_4$, $n = 3/2: \text{Fe}_2\text{O}_3$) zwischen -40 und -80 mV ergeben (Hydroxide als Deckschichtsubstanz führen zu ähnlichen Werten). Vielmehr beträgt der gemessene p_H -unabhängige Anteil des Flade-Potentials 0,58 V; er ist also um über 0,6 V größer als der berechnete Wert, worauf schon Bonhoeffer¹⁵⁾ hingewiesen hat.

Während verschiedene Versuche, diese Diskrepanz durch Ein-

führung zusätzlicher Annahmen zu erklären, nicht überzeugen konnten, wird im Rahmen der Vetterischen Arbeiten zur Thermodynamik von Oxidelektroden ¹⁴⁾ und passiven Elektroden ⁵⁾ ein zwangloser Weg zur Lösung des Problems aufgezeigt, indem umgekehrt bereits die oben getroffenen Gleichgewichtsvoraussetzungen als spezielle Annahmen geprüft werden.

Tatsächlich wird man exakt nur die Einstellung der Gleichgewichte $\beta(1,2)$ und $\gamma(2,3)$ annehmen können, die im stationären Fall nicht belastet werden, da die stationäre Korrosionsstromdichte i_0 bei einem redoxsystemfreien Elektrolyten (und solange keine Gasentwicklungen auftreten) nur zu einem Metallionendurchtritt in den Elektrolyten führt. Mit diesen beiden Gleichgewichten kann jedoch als reversible Elektrodenbruttoreaktion nur noch eine Autoxydation des Oxids MeO_n formuliert werden. Eine infinitesimale Autoxydation nach



ist dabei gleichwertig mit dem Ablauf der Reaktion (1) (S.7) für $n + dn$ Mole H_2O von links nach rechts bei anschließender Rückreaktion für nur n Mole H_2O , so daß die freie Enthalpie für die obige Reaktion (4) $\Delta G(n + dn) - \Delta G(n) = d\Delta G(n)$ beträgt. Mit $\Delta G(n)$ als freier Enthalpie für die Reaktion (3) ergibt sich damit nach Vetter ¹⁴⁾ als Elektrodenpotential, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode:

$$\epsilon_h = \frac{1}{2F} \frac{d\Delta G(n)}{dn} - \frac{RT}{F} \lg e \quad p_H \quad (5)$$

Damit wird die oben geschilderte Diskrepanz nahezu gegenstandslos, denn das Potential errechnet sich jetzt nicht mehr mit dem Absolutwert der auf 1 Grammatom Sauerstoff bezogenen, freien Bildungsenthalpie $\Delta G(n)/n$ des Oxides MeO_n , sondern mit dem (evtl. völlig abweichenden) Differentialquotienten $d\Delta G(n)/dn$, der ein Maß für die Änderung der Bildungsenthalpie bei Änderung des Sauerstoffgehaltes ist (bei Vorliegen einer Mischungslücke zwischen zwei Oxiden MeO_n und MeO_m tritt ein entsprechender Differenzenquotient $[\Delta G(m) - \Delta G(n)]/[m - n]$ auf).

Das potentialbestimmende Oxid MeO_n ist dabei voraussetzungsgemäß dasjenige Oxid, das mit dem Elektrolyten im Gleichgewicht steht (entsprechend der Reaktion $\gamma(2,3)$). Ob es außerdem mit dem reinen Metall im Gleichgewicht steht (dann gilt die Nebenbedingung $d\Delta G(n)/dn = \Delta G(\eta)/n$) oder nicht, und ob evtl. noch weitere Oxide am Schichtaufbau beteiligt sind (an der Phasengrenze Metall/Oxid wird sich wahrscheinlich stets ein Oxid befinden, das mit dem Metall im Gleichgewicht steht) ist für die Potentialausbildung belanglos, solange das vorausgesetzte elektronische Gleichgewicht $\beta(1,2)$ zwischen dem Metall und dem Oxid MeO_n eingestellt bleibt. Da die Gültigkeit der beiden Gleichgewichtsvoraussetzungen $\beta(1,2)$ und $\gamma(2,3)$ für den stationären Fall voll gesichert ist, beschreibt die Formel (5) auf thermodynamischer Grundlage gerade die im Rahmen dieser Arbeit besonders wichtigen stationären Potentiale des passiven Eisens.

b) Der für die vorliegende Arbeit maßgebliche Themenbereich

Nach Vetter ¹⁶⁾ erreicht man einen Übergang zwischen zwei stationären Potentialen aus dem Bereich der konstanten stationären Korrosionsstromdichte i_0 auf galvanostatischem Wege, indem man zunächst für eine Zeitspanne t eine instationäre Stromdichte $i \neq i_0$ vorgibt und danach wieder zum stationären Ausgangswert i_0 zurückkehrt. Dabei stellt sich ein stationärer Potentialwert ein, dessen Differenz $\Delta\epsilon$ gegenüber dem stationären Ausgangswert sich als annähernd proportional zu der Größe $(i-i_0)t$ erweist, die ein Maß für die bei dem instationären, galvanostatischen Vorgang umgesetzte Elektrizitätsmenge darstellt. Nimmt man an, daß $(i-i_0)t$ proportional zu einem aufgetretenem Zuwachs Δd der Passivschichtdicke ist, so kann die obige Proportionalität durch die Annahme gedeutet werden, daß $\Delta\epsilon$ als Potentialdifferenz innerhalb der Grenzflächen der neu gebildeten Passivschicht auftritt, denn dann muß bei annähernd konstanter Leitfähigkeit des neu gebildeten Schichtmaterials und bei der konstanten Stromdichte i_0 Proportionalität zwischen $\Delta\epsilon$ und Δd bestehen.

Diese Vorstellung bedeutet die Existenz eines elektrischen

Feldes $\Delta\epsilon/\Delta d$ in der stationären Passivschicht, wie es von Vetter ^{16,17,18)} bereits auf Grund einer Reihe anderer theoretischer und experimenteller Untersuchungen gefordert wird. Die Feldstärke E_0 hat im stationären Fall gerade jenen Wert, der notwendig ist, um die in der Schicht durch Metall- bzw. Sauerstoffionenwanderung getragene, stationäre Korrosionsstromdichte i_0 aufrechtzuerhalten. Die entsprechende Relation zwischen E_0 und i_0 entspricht dabei jedoch nicht mehr dem Ohmschen Gesetz $i_0 = \kappa E_0$, sondern ergibt sich aus einem allgemeinen Exponentialgesetz $i = i_A \exp(aEzF/RT)$, dessen Gültigkeit Vetter ^{16,12)} für eine Reihe von Stromdichten i und die dabei auftretenden Felder E nachweisen konnte (i_A = Austauschstromdichte des Ionenstroms, α = Durchtrittsfaktor für eine Energieschwelle im Kristallgitter, z = Wertigkeit des wandernden Ions und a = periodischer Abstand der Energieschwellen).

Wichtig für das Zustandekommen des beschriebenen Feldes ist die von Vetter ⁹⁾ und Franck u. Weil ¹¹⁾ experimentell nachgewiesene, durchgehende Einstellung des elektronischen Gleichgewichtes in der Passivschicht. Ausgehend von der damit gegebenen Konstanz des elektrochemischen Potentials der Elektronen $\eta_e = \mu_e - F\phi$ an jedem Ort in der Schicht, erklärt Vetter ^{5,14)} das Auftreten einer Potentialdifferenz $\Delta\phi = \Delta\mu_e/F$ und damit eines elektrischen Feldes durch eine bestimmte Zusammensetzung der Passivschicht: Der Oxydationsgrad der Oxide, die sich zwischen dem Metall und dem potentialbestimmenden Oxid befinden (s.S.10), muß sich von Schichtebene zu Schichtebene ändern, so daß ein bestimmter Verlauf des chemischen Potentials μ_e der Elektronen in der Schicht und damit eine entsprechende Potentialdifferenz $\Delta\phi$ zustandekommt.

Eng verknüpft mit solchen und weiteren detaillierten Überlegungen zum Aufbau der Passivschicht ist die Frage nach der Schichtdicke. Vetter ¹⁶⁾ und Weil ¹⁹⁾ verfolgten die Potentialänderungen des passiven Eisens bei verschiedenen konstanten, instationären Stromdichten und zeigten durch geeignete Extrapolationen, daß die Differenz des jeweiligen (instationären) Potentials zum Flade-Potential der gesamten Potentialdifferenz innerhalb der Schicht entspricht. Zur Abschätzung der Schichtdicke und damit zur Berechnung von Feldstärken

gingen sie versuchsweise von einer extrapolierten Elektrizitätsmenge $(i-i_0)t$ aus, die mit den Daten von Fe_2O_3 und angenommenen Oberflächenfaktoren von $\sigma = 3$ bis 4 beim stationären Potential $\epsilon_n = 1,0$ V z.B. zu einer Gesamtschichtdicke der Größenordnung $d = 50 \text{ \AA}$ führte. Die elektrische Feldstärke in der Passivschicht nimmt damit Werte der Größenordnung 10^6 V/cm an.

Tronstad und Mitarbeiter ²⁰⁾ verwendeten für die Schichtdickenbestimmung das auf Drude ²¹⁾ zurückgehende Verfahren zur Oberflächenuntersuchung, das auf der Messung des Polarisationszustandes eines an der Oberfläche reflektierten Lichtstrahls beruht („Ellipsometrie“). Schwarz ²²⁾ ermittelte analytisch die bei der Auflösung der Passivschicht in Lösung gehende Eisenmenge, während Bonhoeffer u. Vetter ^{23,24)} den zeitlichen Verlauf der Aktivierung in Salpetersäure untersuchten und daraus weitere Abschätzungen der Schichtdicke durchführen konnten. Die mit diesen verschiedenen Methoden gefundenen Schichtdicken liegen zwischen ca. 20 und $80 \text{ \AA}$.

Von ähnlicher Größenordnung sollten auch die Änderungen der Passivschichtdicken sein, die bei Änderungen des stationären Potentials um einige 100 mV im Bereich der konstanten stationären Stromdichte i_0 erfolgen. Eigene ellipsometrische Untersuchungen, die an passiven Eisenspiegeln unter definierten elektrochemischen Bedingungen durchgeführt wurden, ließen jedoch erkennen, daß die Schichtdickenänderungen deutlich geringer sind als die Werte, die sich aus den umgesetzten Elektrizitätsmengen $(i-i_0)t$ errechnen lassen. Tatsächlich läßt sich die Proportionalität der stationären Potentialdifferenz $\Delta\epsilon$ (s.S.10) mit $(i-i_0)t$ bei konstantem i ohne weiteres auch deuten, wenn nur ein bestimmter Bruchteil $q(i-i_0)t$ für den Schichtaufbau nach dem Faradayschen Gesetz in Rechnung zu setzen ist.

Ein weiterer Hinweis ergab sich aus galvanostatischen Versuchen, bei denen für eine Zeit t_1 eine Stromdichte $i_1 > i_0$ und anschließend für eine Zeit t_2 eine Stromdichte $i_2 < i_0$ vorgegeben wurde, derart daß die Elektrizitätsmengen $(i_1-i_0)t_1$ und $-(i_2-i_0)t_2$ gleich waren. Unter der Voraussetzung, daß die $(i-i_0)t$ tatsächlich in voller Höhe für den Schichtaufbau bzw. -abbau in Frage kommen, müßte die resul-

tierende Schichtveränderung verschwinden, d.h. das sich beim abschließenden Einschalten des stationären Stroms einstellen-
de stationäre Potential müßte gleich dem stationären Aus-
gangspotential sein. Abb.3*) zeigt das Zeitdiagramm eines
entsprechenden Vorgangs, bei dem zwischen den beiden insta-
tionären Strömen noch einmal der stationäre Strom eingeschalt-
et wurde, um die Ausbildung des entsprechenden Zwischenpo-
tentials deutlich zu machen.

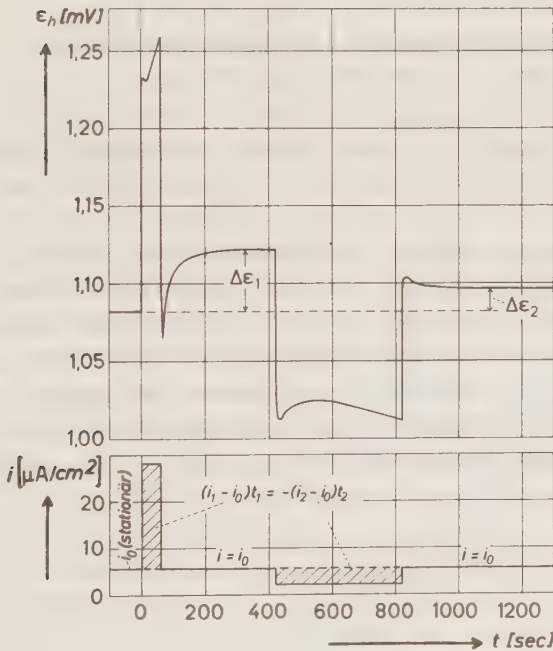


Abb.3

Der zeitliche Verlauf von Stromdichte i und Potential ϵ_h des passiven Eisens in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ\text{C}$) für einen Vorgang, bei dem die insgesamt umgesetzte Elektrizitätsmenge $\int (i - i_0) dt$ verschwindet.

*) Die Abbildung zeigt neben dem gesuchten Verhalten der stationären Potentiale das typische „Überschwingen“ des Potentials bei galvanostatischen Umschaltvorgängen, das durch Umladungsvorgänge bzw. Umstrukturierungen in der Passivschicht entsteht. Die Einstellzeit des zur Aufzeichnung verwendeten Kompensationsschreibers betrug ca. 0,2 sec für die in Frage kommenden Flankenhöhen.

Man erkennt, daß die Differenz $\Delta\epsilon_2$ zwischen Ausgangs- und Endpotential nicht verschwindet, sondern daß sie im Gegenteil - verglichen mit der Differenz $\Delta\epsilon_1$ zwischen Ausgangs- und Zwischenpotential - einen nicht unerheblichen Wert besitzt. Damit existiert ein weiteres Kriterium gegen die Richtigkeit der obigen Voraussetzung, die auf der Vorstellung basiert, daß die stationäre Korrosionsstromdichte i_0 wegen ihrer weitgehenden Potentialunabhängigkeit die Korrosionsstromdichte i_K des passiven Eisens schlechthin (unabhängig von der Gesamtstromdichte) bedeutet.

Vetter ⁵⁾ unterscheidet für den allgemeinen Fall einer passiven Metallelektrode die Korrosionsstromdichte $i_{K,stat.}$ im stationären Fall ($i = i_{K,stat.}$, in dieser Arbeit mit i_0 bezeichnet) von der Korrosionsstromdichte i_K im instationären Fall ($i \neq i_{K,stat.}$) und entwickelt damit differenziertere Vorstellungen über die Vorgänge im instationären Zustand. Es erscheint unter den geschilderten Aspekten sinnvoll, sich auch im Falle des passiven Eisens dieser Spezifizierung anzuschließen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem experimentellen Beweis entsprechender Verhältnisse und mit den Auswirkungen der bei verschiedenen Gesamtstromdichten verschiedenen Korrosionsstromdichten i_K auf die Ausbildung von Potentialen und Passivschichtdicken.

T e i l I

Spezielle elektrochemische Untersuchungen am passiven Eisen

1. Kapitel: Der Einfluß der Stromdichte beim Umsatz bestimmter Elektrizitätsmengen auf die Ausbildung stationärer Elektrodenpotentiale

I.1.a) Die Meßzelle und die Vorbereitung der Meßelektroden

Die in diesem Kapitel diskutierten Experimente wurden an- gestellt, um den über die bisherigen experimentellen Informa- tionen hinausgehenden, systematischen Einfluß der instationä- ren Stromdichte auf die Potentialveränderungen des passiven Eisens beim galvanostatischen Arbeiten aufzuzeigen. Die zu beobachtenden Effekte sind als Funktion einer sich mit der Gesamtstromdichte i ändernden Korrosionsstromdichte i_K anzu- sehen, wie bereits aus dem in Abb.3 (S.13) dargestellten Ver- such abgeleitet werden kann. Während dort zur augenfälligen Demonstration mit Stromdichten gearbeitet wurde, die inner- halb eines Versuchs größer und kleiner waren als der statio- näre Wert, sollen jetzt einzeln durch verschiedene Stromdich- ten $i > i_0$ herbeigeführte Potentialerhöhungen miteinander verglichen werden, um systematische Aussagen über die Korro- sionsstromdichten im instationären Fall zu erhalten.

Die entsprechenden Messungen wurden mit 1n H_2SO_4 als Elek- trolyt bei $T = 25^\circ C$ durchgeführt, wobei die in Abb.4 (s. fol- gende Seite) zusammen mit ihrer kompletten Ausrüstung darge- stellte Küvette (Duranglas) Verwendung fand.

Die Meßelektrode ist aus einem zylindrischen Eisenstab von 3 mm Durchmesser hergestellt (näheres s.w.u.); sie ist am un- teren Ende eines Glasröhrchens eingekittet, das die Verlänge- rung des halternden Hülsenschliffs bildet. Neben ihr befinden sich im Meßelektrodenraum eine mit 1n H_2SO_4 gefüllte Hg/Hg_2SO_4 -Bezugselektrode (BE) sowie eine Kapillare, die der ständigen Durchleitung von Reinststickstoff (N_2) durch den Elektrolyten zur Vertreibung von Sauerstoff etc. dient. Der

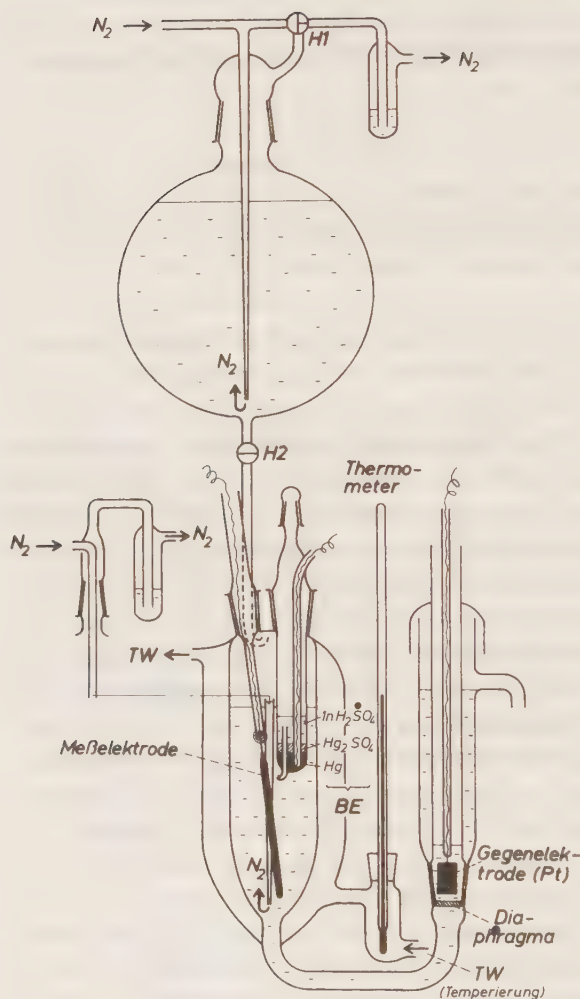


Abb.4

Die elektrochemische Zelle für die Potentialmessungen am passiven Eisen

Stickstoff verläßt die Küvette durch einen hinter den Schliffen für Meß- und Vergleichselektrode befindlichen, dritten Schliffansatz in der Küvettendecke (in der Zeichnung getrennt dargestellt). Der aufgesetzte Hülzenschliff trägt einen Wasserabschluß, der dem Stickstoffauslaß unter Vermeidung einer Rückdiffusion von Luft dient, und enthält als Durchführung außerdem das Stickstoffeinleitungsrohr.

Die Platin-Gegenelektrode befindet sich in dem elektrolyt-gefüllten Innenraum eines Kernschliffs (NS 14,5), der in ein Elektrolytwechsel dienendes Überlaufsystem eingepaßt ist (das halternde Rohrstück ist zum entsprechenden Hulsenschliff ausgearbeitet). Zur Abtrennung der Gegenelektrode vom Meßelektrodenraum ist die untere Öffnung des Kernschliffs durch ein eingeschmolzenes Tondiaphragma abgeschlossen. Die ohmschen Widerstände solcher außerordentlich dichter Diaphragmen (ca. 9 mm $\varnothing$ und 2 mm Dicke), die in verschiedenen Apparaturen im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kamen, lagen stets zwischen 15 Ω und 25 Ω und waren deshalb (entgegen einer verbreiteten Ansicht) auch noch bei höheren Strömen ohne weiteres einsetzbar. Die Bestimmung des Widerstandes unter Bestätigung des Ohmschen Gesetzes erfolgte mit bekannten Gleichströmen durch Messung der Spannungsdifferenz zwischen zwei Bezugs Elektroden (korrigiert um einen eventuellen kleinen Potentialunterschied der Elektroden im stromlosen Fall), deren Kapillaren sich dicht an den beiden Diaphragmenflächen befanden.

Die Erneuerung des Elektrolytinhalt der Küvette erfolgte durch kontinuierliches Spülen mit einem 2l-Vorrat an frischem Elektrolyt, der in dem gezeichneten Kolben mit Stickstoff vorgespült wurde (Küvetteninhalt ca. 130 cm³). Der Elektrolyt gelangt in die Küvette über eine Polyäthylenverbindung und ein Glasrohr, das U-förmig nach oben gebogen im Küvetteninnenraum mündet. Zur Spülung wird der Dreiwegehahn H1 gegenüber der gezeichneten Stellung um 180° gedreht (der Stickstoff tritt jetzt unter Umgehung des Strömungswiderstandes der Einleitungskapillare in den Gasraum des Kolbens und ermöglicht ein schnelleres Abfließen des Elektrolytvorrats), der Durchlaßhahn H2 (Teflonküken) geöffnet und der Kernschliff mit der Gegenelektrode etwas angehoben. Der Elektrolyt strömt dann unter Abspülung der Küvettendecke und ihrer Schliffansätze in die Küvette ein, während gleichzeitig der alte Elektrolyt an dem Schliff mit der Gegenelektrode vorbeiströmt und durch einen Überlauf abfließt. Bei diesem Vorgang bleibt das elektrochemische System weitgehend ungestört, da die Meßelektrode stets vollständig von Elektrolyt umgeben ist und der Stromkreis nicht unterbrochen wird.,

Der Meßelektrodenraum ist zur Thermostatierung von einem Temperiermantel umgeben, durch den das Temperierwasser (TW) eines großvolumigen Thermostaten (Haake/Berlin, Typ NBS) strömt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Feinthermometers im Thermostatenkreislauf eingestellt und blieb stets auf weniger als $\pm 0,1^{\circ}$ konstant. Die in Vorversuchen abwechselnd auch im Meßelektrodenraum gemessene Temperatur wich von der Temperatur des Temperierwassers nicht feststellbar ab.

Bei dem für die Meßelektroden verwendeten Material handelte es sich um vakuumgeschmolzenes und nach der Formgebung weichgeglühtes Reineisen (Vacuumschmelze/Hanau) mit den folgenden maximalen Verunreinigungen (%): Ni 0,03 ; Mn 0,01 ; Si 0,002 ; Cu 0,02 ; C 0,01 . Die verwendeten Stababschnitte von ca. 7 cm Länge wurden am später einzukittenden Ende zu einem Ansatzstück von 0,5 bis 1 mm Durchmesser ausgearbeitet, wodurch eine Form resultierte, wie sie an der in Abb.4 (S.16) dargestellten Meßelektrode ersichtlich ist. Nach einer Sandpapierbearbeitung (Trockenschliff) bis zur Körnung 180 wurden die Elektroden unter Verwendung eines Polyesterergießharzes in das halternde Glasrohr (s.Abb.4) eingekittet und nach Durchhärtung des Harzes in einem temperierten Bad elektropoliert. Als Elektrolyt diente dabei ein reines Schwefelsäure-Wasser-Gemisch, welches die beste Sicherheit gegen eine Verschmutzung der Elektrodenoberfläche bot; die hohe Schwefelsäurekonzentration von 9 Mol/l entsprach dem Wert, der nach Untersuchungen von Vetter und Abend ²⁵⁾ für Elektropolierzwecke optimal ist. Bei einer Stromdichte von ca. 2 A/cm^2 waren nach ca. 15 min Versuchsdauer die Spuren der mechanischen Bearbeitung verschwunden und darüberhinaus ein guter Glanz der Eisenoberfläche erzielt, so daß mit einer ausreichenden Abtragung evtl. deformierter Materialsichten gerechnet werden konnte.

Anschließend wurde die Einkittungsstelle erneut mit dem bereits erwähnten Polyesterergießharz überzogen. Verwendet wurde dabei stets eine Mischung aus den Dicarbonsäureester-Styrol-Gemischen (Bayer/Leverkusen) „Leguval K 26“ (27 %) und „Leguval W 41“ (54 %) , der Styrollösung eines Polyisocyanats „Desmodur SL“ (16 %) sowie als Katalysator Benzoylperoxyd (3%) . Eine Reihe von Vorversuchen mit verschiedenen anderen

Einkittungsmitteln (Hochpolymere, Paraffine, Wachse, Lacke) hatten immer wieder zu angegriffenen Metallstellen unter dem Einkittungsmittel in der Nähe des Kittrandes und damit zu unsystematisch erhöhter Korrosion der passiven Eisenelektroden geführt. Die obige Zusammenstellung erfolgte unter dem Gesichtspunkt höchster chemischer Resistenz sowie Haftfähigkeit auf dem Metall des gehärteten Kunststoffes, der zur optimalen Ausnutzung dieser Eigenschaften jeweils noch ca. 15 h bei 100°C getempert wurde. Die Komponente „Leguval K 26“ bewirkte das Gelieren der Mischung bei Zimmertemperatur ca. 30 min nach dem Katalysatorzusatz. In dieser Zeit konnte durch geeignete Manipulationen erreicht werden, daß das Harz sich mit einer glatten Randlinie als verhältnismäßig dicker Tropfen um das dünne Ansatzstück der Elektrode schloß. Auf diese Weise wurde (ohne Gefahr der Ribildung) eine Spannwirkung des beim Polymerisieren schrumpfenden Kunststoffes erreicht, die offenbar mit zu der erreichten, einwandfreien Abdichtung des Metalls an der Einkittungsstelle beitrug.

I.1.b) Die elektrische Versuchsanordnung

Abb.5 (s. folgende Seite) zeigt die elektrische Schaltung, mit der die drei Anschlüsse Meßelektrode (ME), Bezugs- elektrode (BE) und Gegenelektrode (GE) der elektrochemischen Meßzelle wechselweise mit einer potentiostatischen und einer galvanostatischen Stromversorgung verbunden werden konnten und die die Messung bzw. kontrollierende Registrierung von Strömen und Spannungen ermöglichte.

In der gezeichneten Stellung des Serienschalters S_1 ist die Meßzelle an den Potentiostaten angeschlossen, dessen wesentliches Element ein ohne interne Gegenkopplung ausgelegter Gleichstromverstärker (V_1) ist (Knick/Berlin, Typ Hp1). Zu seiner vollen Aussteuerung in Höhe von 50 mA Ausgangsstrom (bei maximal 5V Ausgangsspannung) ist eine Eingangsspannung von 0,5 mV notwendig. Bei den normalerweise nur Bruchteile von 1 mA betragenden Strömen der passiven Eisenelektroden ist also die Potentialdifferenz zwischen Meßelektrode und Bezugselektrode praktisch identisch mit der Sollspannung U_s , die

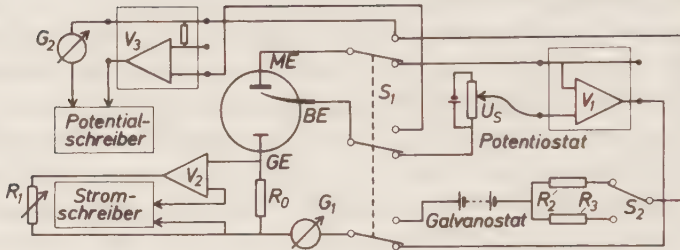


Abb. 5 Die elektrische Verschaltung der Meßzelle

an dem geeichten Spannungsgeber direkt abgelesen werden konnte (zehngängiges Drehpotentiometer mit 50 k Ω Innenwiderstand bei 1V Sollspannung). Weiterhin ist bei den äußerst geringen Eingangsspannungen und dem Eingangswiderstand von 5 M Ω die Strombelastung des Verstärkereingangskreises und damit der Bezugs- und Meßelektrode bedeutungslos. Der Potentiostatenverstärker erhielt seine Speisespannung durch eine 24V-Batterie, um einen bei Netzspeisung beobachteten Wechselstrombrumm von der Meßzelle fernzuhalten.

Zur exakten Messung des Stroms, der durch die Meßzelle fließt, wurde im potentiostatischen wie im galvanostatischen Betrieb das Galvanometer G_1 verwendet (Marek/Bremen, Typ HG11). Für die Versuchsauswertung wurden jeweils aus zwei abgelesenen Stromwerten I und I_0 Ausdrücke I/I_0 und $(I-I_0)/I_0$ gebildet, wobei I/I_0 Werte zwischen 1,3 und 10 annehmen konnte. Die für die Unsicherheit der Versuchsergebnisse ausschlaggebenden systematischen Fehler dieser Größen betrugen weniger als 0,5 %, wie durch spezielle Eichmessungen festgestellt wurde.

Zur Kontrolle des zeitlichen Stromverlaufs wurde ein Tintenschreiber eingesetzt. Als Vorschaltstufe diente dabei entweder ein Verstärker, der zur Aussteuerung des Schreibers bei den verschiedenen Strömen eines variablen Widerstandes im Stromkreis bedurfte (Knick, Typ 4L mit $10^{10}\Omega$ Eingangswiderstand) oder aber (nach Verfügbarkeit) ein Verstärker mit einstellbarer Steilheit (Knick, Typ 9s mit $10^{12}\Omega$ Eingangswiderstand). Mit Außenschaltungen, die der in Abb.5 gezeichneten

entsprechen, erwies der letztere sich als äußerst variables und exaktes wie empfindliches Hilfsmittel (Steilheiten bis 0,1 A/V waren stabil verfügbar) zur Messung aller möglichen Ströme und Spannungen beim praktischen Arbeiten; er ist deshalb an dieser Stelle aufgeführt. Der Verstärker (V_2) ist ein 1:1-Übersetzer mit eingepprägter Ausgangsspannung, der ohne Phasenumkehr zwischen Ein- und Ausgang arbeitet. Mit dem Eingangswiderstand des Stromschreibers als Mitkopplungswiderstand (s. Abb. 5) und dem einstellbaren Widerstand R_1 im Ausgangskreis fungiert er als Verstärker mit eingepprägtem Ausgangsstrom und der variablen Steilheit $1/R_1$, wobei der durch den zu messenden Strom bewirkte Spannungsabfall an dem geeignet gewählten Festwiderstand R_0 die Eingangsspannung bedeutet. Die Aussteuerung des Schreibers bei den verschiedenen Strömen erfolgte durch geeignete Einstellung des Widerstandes R_1 .

Bei Betätigung des Schalters S_1 wird die Meßzelle in den galvanostatischen Stromkreis eingeschaltet, der in der üblichen Weise aus einer Batterie vergleichsweise hoher Spannung und einem entsprechend hochohmigen, einstellbaren Widerstand gebildet wird (die Spannung von 120 V der verwendeten Anodenbatterie war ca. 200 mal größer als die größten Potentialänderungen bei den durchgeführten Versuchen). Durch den Schalter S_2 können wechselweise zwei verschiedene, vorbereitete Widerstandswerte R_2 und R_3 in den Stromkreis eingeschaltet werden, so daß der Betrag eines vorgegebenen Stromes sich durch eine einfache Umschaltung verändern läßt.

Im galvanostatischen Betrieb sind Meß- und Vergleichselektrode zur Messung des Potentials an einen Verstärker V_3 (Knick, Typ 4L) mit nachgeschaltetem Tintenschreiber angeschlossen*). Die eingesetzten (Siemens-) Zweifachschreiber (der zweite Kanal diente stets der oben beschriebenen Stromregistrierung) dienten der systematischen Aufzeichnung und

*) Im potentiostatischen Betrieb verbot sich eine entsprechende Anordnung, da der nach dem Chopper-Prinzip arbeitende Verstärker (Knick, Typ 4L) den Potentiostatenverstärker über dessen hochempfindlichen Eingangskreis zu einem Brumm veranlaßte.

Kontrolle aller auftretenden Potentialveränderungen, während zur genaueren Aufzeichnung besonders interessierender Vorgänge ein Kompensationsschreiber (Hewlett-Packard/Pasadena, Moseley Typ 7100 BM) eingesetzt wurde. Vorgesaltet war in diesem Fall ein Impedanzwandler mit $10^{10} \Omega$ Eingangswiderstand (Hewlett-Packard, Dymec Typ Dy-2460 A mit Einschub Dy-2461 A-M4) der die Zeitkonstante des Schreibers (0,5 sec zur Erreichung des Vollausschlags) nicht veränderte.

Der exakten Messung stationärer Potentiale diente das Galvanometer G_2 (Hartmann u. Braun/Frankfurt a.M.) im Ausgangskreis des Verstärkers V_3 . Der systematische Fehler einer Potentialablesung betrug maximal 3 mV (wie durch Eichmessungen auf der Grundlage eines Weston-Elementes festgestellt wurde), während für die zu messenden Potentialdifferenzen der Fehler nur Bruchteile dieses Wertes betrug.

Weitere systematische Fehler, die sich nicht auf die gemessenen Potentialdifferenzen, sondern nur auf die Absolutwerte auswirken, sind gegeben durch die um 1 bis 2 mV streuenden Potentiale der verwendeten Bezugselektroden (s.S.15), sowie evtl. durch einen ohmschen Spannungsabfall zwischen Meß- und Bezugselektrode. Nimmt man einen radial gerichteten Stromdichtevektor $\vec{i}_r/r$ im Elektrolyten an (r_0 = Radius der zylindrischen Meßelektrode, r = Abstand zwischen deren Achse und der Bezugselektrode), so beträgt der ohmsche Spannungsabfall:

$$\int_{r_0}^r \frac{i r_0}{\pi r} dr = \frac{i r_0}{\pi} \ln \frac{r}{r_0}$$

Mit den praktizierten Stromdichten i von weniger als $100 \mu A/cm^2$, der spezifischen Leitfähigkeit von $1n H_2SO_4$ und $r/r_0 = 10$ ($r_0 = 1,5 \text{ mm}$) errechnen sich auf diese Weise weniger als 0,2 mV, so daß der ohmsche Spannungsabfall sicherlich auch bei Abweichungen von der oben angenommenen zylindersymmetrischen Stromverteilung keine Rolle spielt.

I.1.c) Durchführung und Ergebnisse der Versuche

Die Passivierung der Meßelektroden erfolgte durch langsames Eintauchen in die mit Elektrolyt (1n H_2SO_4) gefüllte Meßzelle unter vollständig hergestellter potentiostatischer Schaltung (Stellung des Schalters S_1 wie in Abb.5 (S.20) gezeichnet) und eingestellter Sollspannung. Die Ströme, die bei einer solchen sukzessiven Passivierung nacheinander eingetauchter Oberflächenbereiche flossen, blieben stets ausreichend unterhalb der Leistungsgrenze des Potentiostatenverstärkers und führten zu keinem sichtbaren Angriff der Elektrodenoberfläche oder der Randlinie an der Einkittungsstelle. Die in Ihrem zeitlichen Ablauf auf dem Schreiber registrierte Einstellung des Stroms auf den stationären Wert erfolgte im wesentlichen innerhalb von 2 bis 3 Stunden, wobei der Stromverlauf bei einer einwandfrei vorbereiteten Meßelektrode stets von Anfang an stetig und frei von Störungen war (z.B. kurzzeitigen Stromspitzen durch Ausheilvorgänge an der Oberfläche). Bis zum Beginn der eigentlichen Messungen wurde mindestens ein Tag gewartet, um die Gewähr für einen exakt stationären Ausgangszustand zu haben. Währenddessen wurde mehrfach der Elektrolyt gewechselt.

Bei allen Versuchen wurde von potentiostatisch eingestellten, stationären Verhältnissen bei ein und demselben Potential ausgegangen. Durch Betätigung des Schalters S_1 (s. Abb.5 S.20) wurde galvanostatisch ein instationärer Strom $I > I_0$ durch die Meßzelle geschickt und zwar für eine Zeitspanne t , die so bemessen war, daß der Parameter $(I - I_0)t / I_0$ einen festgelegten Wert annahm. Anschließend wurde durch Umschalten auf den vorher genau eingestellten zweiten Widerstand der galvanostatischen Anordnung der Strom auf einen Wert I' verändert, der gleich dem stationären Ausgangsstrom I_0 war. Das nach einigen Minuten in einen konstanten Wert auslaufende Potential wurde am Galvanometer G_2 abgelesen und ergab nach Abzug des stationären Ausgangspotentials die Potentialdifferenz $\Delta \epsilon$, die durch den Strom $I > I_0$ herbeigeführt worden ist. $\Delta \epsilon$ ist die Differenz zweier stationärer Potentiale, denn der Zustand erhöhten Potentials beim Strom $I' = I_0$ ist wegen der Potentialunabhängigkeit des stationären Stroms ebenfalls als

stationär anzusehen (dies wird bestätigt durch den auch bei längeren Laufzeiten des Stroms $I' = I_0$ bis auf wenige mV konstant bleibenden Wert des Potentials).

Abb.6 zeigt die Ergebnisse zweier Versuche, bei denen die auf die geometrische Oberfläche bezogene Stromdichte i_0 im stationären Ausgangszustand die gleiche war (gleiche Elektrode). Gleichheit des Parameters $(I-I_0)t/I_0 = (i-i_0)t/i_0$ * bedeutet in diesem Fall also Gleichheit von $(i-i_0)t$, wie es an dem eingezeichneten zeitlichen Verlauf dieser Elektrizitätsmenge ersichtlich ist.

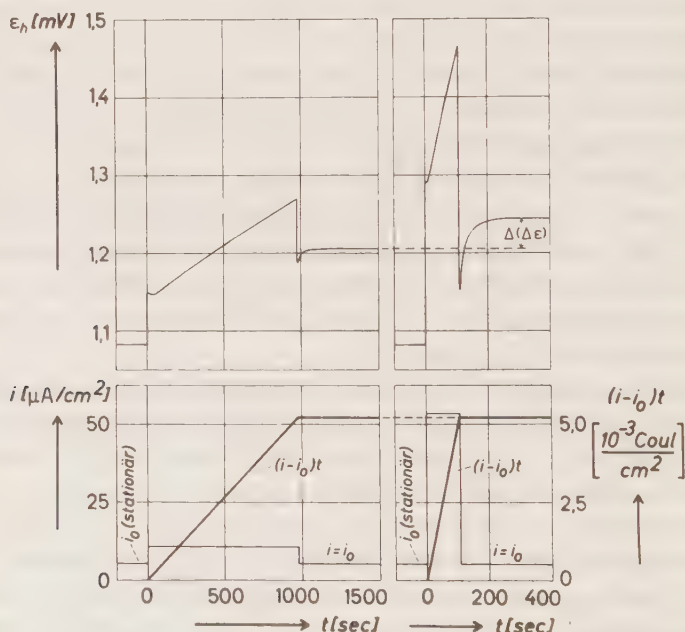


Abb.6 Der zeitliche Verlauf von Stromdichte i und Potential ϵ_h des passiven Eisens in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ C$) für zwei Versuche mit verschiedener Stromdichte i im instationären Zustand bei gleicher umgesetzter Elektrizitätsmenge $(i-i_0)t$

*) I = Gesamtstrom ; i = Stromdichte

Der Wert von $\Delta\epsilon$ bei dem Versuch mit der höheren instationären Stromdichte ist ersichtlich um $\Delta(\Delta\epsilon) \approx 40$ mV größer als der mit der geringeren Stromdichte erzielte. Nimmt man an, daß für das Zustandekommen der Potentialerhöhungen $\Delta\epsilon$ im Rahmen eines Schichtaufbaus (s.S.10) nur ein bestimmter Bruchteil q (s.S.12) der Elektrizitätsmenge $(i-i_0)t$ verantwortlich ist, so muß q offenbar eine mit zunehmendem i zunehmende Funktion der Stromdichte i sein.

Zur systematischen Untersuchung dieses Sachverhalts wurde eine größere Zahl von Messungen angestellt. Der damit verbundene Einsatz verschiedener Meßelektroden war der Grund für die Einführung des Parameters $(I-I_0)t/I_0$ (s.o.). Dieser ist identisch mit $(I-I_0)t/i_0\sigma f = (i-i_0)t/i_0$, wobei f die geometrische Elektrodenoberfläche ist, σ der Oberflächenfaktor und i bzw. i_0 die auf die tatsächliche Oberfläche bezogenen Stromdichten im instationären bzw. stationären Fall. Konstanzhaltung von $(I-I_0)t/I_0$ bedeutet also Konstanz der auf 1 cm^2 tatsächlicher Oberfläche bezogenen Elektrizitätsmenge $(i-i_0)t$ unabhängig vom Wert f und von einem speziellen Oberflächenfaktor σ , sofern man von der naheliegenden Annahme ausgeht, daß i_0 nicht von σ abhängt. $(I-I_0)t/I_0$ ist also ein sinnvolles Maß für den Elektrizitätsumsatz an verschiedenen Elektroden. Von entsprechenden Überlegungen ausgehend, wurde weiterhin als Maß für den instationären Strom die Größe $I/I_0 = I/i_0\sigma f = i/i_0$ eingeführt, welche eine von f und σ unabhängige Proportionale der auf die tatsächliche Oberfläche bezogenen Stromdichte im instationären Fall darstellt. Bei Benutzung dieser Bezugsgrößen gelang es tatsächlich, die mit verschiedenen Elektroden erhaltenen Ergebnisse gut in Einklang miteinander zu bringen, was z.B. bei Konstanzhaltung der auf die geometrischen Oberflächen allein bezogenen Elektrizitätsmengen $(I/f - I_0/f)t$ nicht immer möglich war - offenbar weil die Rauigkeitsfaktoren der Elektroden differierten. Ebenso eliminierte sich für eine einzelne Elektrode der Einfluß langfristiger Änderungen (ca. 1% je Woche) des stationären Stroms I_0 , die somit offenbar auf langsame Änderungen des Oberflächenfaktors zurückzuführen waren.

In Abb.7 (s. folgende Seite) sind Messungen bei drei verschiedenen Werten des Parameters $(I-I_0)t/I_0$ dargestellt, die

die systematische Abhängigkeit der zugehörigen Differenz $\Delta\epsilon$ der stationären Potentiale von der Stromdichte proportionale I/I_0 erkennen lassen. Jeder eingezeichnete Punkt stellt den Mittelwert aus 4 bis 5 Einzelmessungen von $\Delta\epsilon$ bei dicht benachbarten Werten I/I_0 dar.

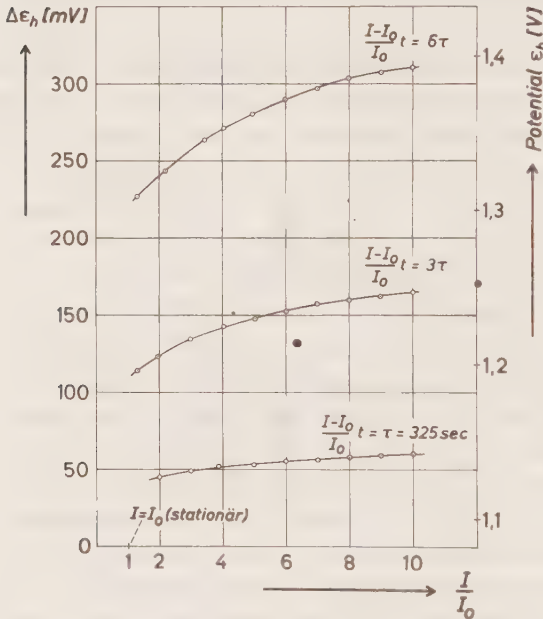


Abb. 7

Die Änderungen $\Delta\epsilon_h$ des stationären Potentials des passiven Eisens in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ\text{C}$, Ausgangspotential $\epsilon_h = 1,08 \text{ V}$) bei konstantem Elektrizitätsumsatz (Parameter $(I-I_0)t/I_0$) in Abhängigkeit von der Stromdichte (proportional I/I_0) im instationären Zustand

Mit steigenden Werten I/I_0 nimmt $\Delta\epsilon$ stetig zu, wobei sich der Anstieg der Kurven für hohe Ströme vermindert. Die höchsten, durch unterschiedliche Stromdichten bedingten Unterschiede der $\Delta\epsilon$ betragen über 80 mV, ein Wert, der auch im Verhältnis zu den Absolutwerten der $\Delta\epsilon$ bereits deutlich ins Gewicht fällt. Die Potentiale der Meßelektroden im instationären Zustand (s.z.B. Abb. 6 S. 24) blieben stets kleiner als der Wert $\epsilon_h = 1,66 \text{ V}$, unterhalb dessen nach Franck u. Weil¹¹⁾ noch nicht mit einer Sauerstoffentwicklung zu rechnen ist. Bei sämtlichen Versuchen zu diesem Kapitel betrug das stationäre Ausgangspotential $\epsilon_h = 1,08 \text{ V}$ (entsprechend 0,4 V gegen die verwendete $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1\text{n H}_2\text{SO}_4$ -Bezugselektro-

de), während die Endpotentiale unterhalb $\epsilon_h = 1,5$ V blieben. Damit konnte die Potentialunabhängigkeit des stationären Stroms (nach Franck u. Weil ¹¹⁾ gegeben zwischen $\epsilon_h = 1,0$ V und 1,66 V) stets mit guter Sicherheit zugrundegelegt werden.

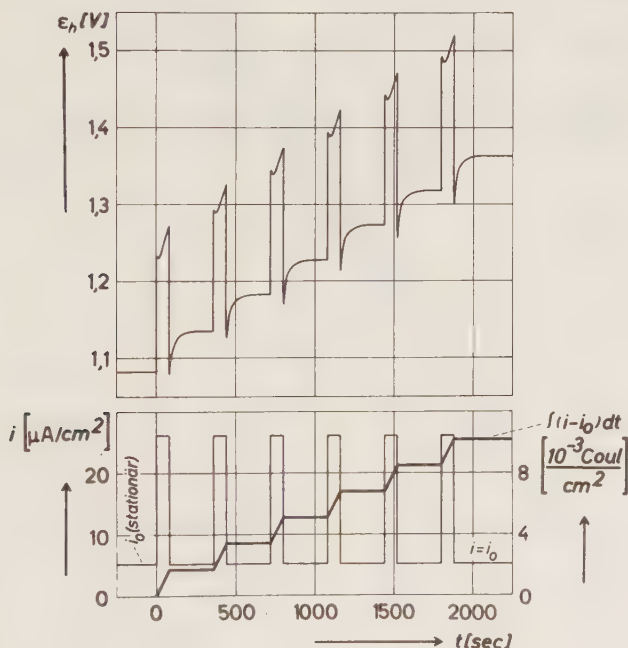


Abb.8 Der zeitliche Verlauf von Stromdichte i , umgesetzter Elektrizitätsmenge $\int (i - i_0) dt$ und Potential ϵ_h des passiven Eisens in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ C$) bei einem Versuch zur stufenweisen Erhöhung des stationären Potentials

Weiterhin wurden Messungen durchgeführt, bei denen die Stromdichteproportionale I/I_0 nach Art eines Parameters festgehalten wurde, während $(I - I_0)t/I_0$ in einzelnen Stufen jeweils um den Betrag $\tau = 325$ sec (s. Abb.7) erhöht wurde. Dazu wurde wiederholt für eine entsprechende Laufzeit Δt ein instationärer Strom I eingeschaltet und das stationäre Potentialniveau, das sich nach dem Zurückschalten auf den Strom

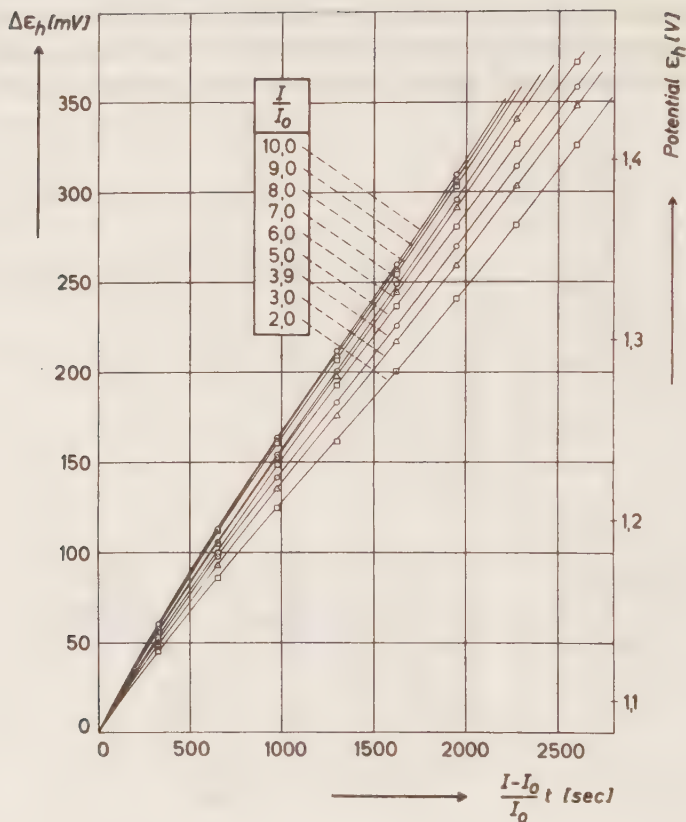


Abb.9 Die stationären Potentialstufen des passiven Eisens in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von einer Elektrizitätsmenge (proportional $(I-I_0)t/I_0$), die durch wiederholtes Einschalten eines gleichbleibenden instationären Stroms (Parameter I/I_0) stufenweise aufsummiert wurde.

$I' = I_0$ (stationärer Wert) ergab, jeweils als neue Ausgangsbasis verwendet. Abb.8 (s.S.27) zeigt das Zeitdiagramm eines solchen Versuchs, wobei die Ströme einstweilen noch als Stromdichten dargestellt sind, die sich auf die geometrische Elektrodenoberfläche beziehen. Zur Orientierung ist als Zeitfunktion die Summe der Elektrizitätsmengen $(i-i_0)\Delta t$ einge-

zeichnet, die bis zur Erreichung eines bestimmten Zeitpunktes insgesamt umgesetzt worden sind.

In Abb.9 (s.S.28) ist jeweils in einem Kurvenzug die Folge der stationären Potentiale zusammengefaßt, die sich mit einem bestimmten Wert des wiederholt eingeschalteten instationären Stroms ergaben. Als Ordinate ist die Differenz $\Delta\epsilon$ des jeweiligen Potentials zum (potentiostatisch eingestellten) stationären Ausgangspotential $\epsilon_h = 1,08$ V dargestellt und als Abszisse dient die Summe $(I-I_0)t/I_0$ der Einzelbeträge $(I-I_0)\Delta t/I_0$, die bis zur Ausbildung des betreffenden Potentials insgesamt umgesetzt worden sind.

Die Meßwerte $\Delta\epsilon$ beim Abszissenwert $(I-I_0)t/I_0 = \tau = 325$ sec sind unter dem entsprechenden Parameter ebenfalls in Abb.7 (s.S.26) eingezeichnet, da ihnen ebenso wie den sonstigen Potentialdifferenzen in Abb.7 ein ununterbrochener instationärer Stromfluß zugrunde lag. Die $\Delta\epsilon$ bei den Abszissenwerten 3τ und 6τ stimmen mit den entsprechenden Ergebnissen in Abb.7 bis auf wenige mV überein. Die Aufsummierung der Einzelbeträge $(I-I_0)\Delta t/I_0$ wird also offensichtlich durch die zwischengeschalteten Ströme $I' = I_0$ nicht wesentlich gestört, was wiederum ein Kriterium für den stationären Charakter der ermittelten Potentialstufen ist.

I.1.d) Informationen über die Korrosion im instationären Elektrodenzustand

Die durchgeführten Versuche liefern den Beweis, daß die durch eine konstante instationäre Stromdichte i (Laufzeit t) hervorgerufene Änderung des stationären Potentials nicht allein von der über den stationären Anteil hinaus umgesetzten Elektrizitätsmenge $(i-i_0)t$ abhängt, sondern außerdem in der quantitativ aufgezeigten Weise eine Funktion der praktizierten Stromdichte i ist. Eine solche Abhängigkeit kann nach S.25 beschrieben werden durch einen stromdichteabhängigen Bruchteil $q(i-i_0)t$ der Elektrizitätsmenge $(i-i_0)t$, welcher der Elektrizitätsspeicherung an der Elektrodenoberfläche entspricht (z.B. einer Oxidbildung oder der Aufoxydation einer bereits vorhandenen Oxidbedeckung). Die verbleibende Kompo-

nente entspricht einer Überführung von Elektrizität in den Elektrolyten, also einem Auflösungsvorgang des passiven Eisens, da bei den durchgeführten Versuchen keine Redoxvorgänge oder Gasentwicklungen möglich waren.

Die zugehörige Korrosionsstromdichte i_K im instationären Zustand (s.S.15) wird ebenfalls von der Gesamtstromdichte i abhängig sein, denn es muß gelten $q(i-i_0)t = (i-\bar{i}_K)t$, wenn $\bar{i}_K$ der Mittelwert von i_K über die Laufzeit t des instationären Stroms ist. Bei Kenntnis des Korrosionsstroms läßt sich q aus den Stromdichten bzw. aus den Gesamtströmen einer Elektrode berechnen nach:

$$q = \frac{i - \bar{i}_K}{i - i_0} \quad \text{bzw.} \quad q = \frac{I - \bar{I}_K}{I - I_0} \quad (6)$$

Umgekehrt errechnet sich bei Kenntnis von q der Korrosionsstrom im Verhältnis zum stationären Strom nach:

$$\frac{\bar{i}_K}{i_0} = \frac{\bar{I}_K}{I_0} = \frac{I}{I_0} (1 - q) + q \quad (7)$$

Die vorliegenden Ergebnisse der Potentialmessungen lassen die Berechnung des relativen Verlaufs von q mit der Stromdichte zu. Dazu sind zunächst in Abb.10 (s. folgende Seite) Elektrizitätsmengen $(i-i_0)t$ zusammengestellt, die bei den verschiedenen instationären Stromdichten zu ein- und derselben Erhöhung des stationären Potentials führen. Zugrunde liegen dabei die Abszissenwerte $(I-I_0)t/I_0$ der Kurven in Abb.9 (s.S.28), die zu der konstanten Ordinatenhöhe $\Delta\epsilon = 300 \text{ mV}$ gehören. Sie sind durch Multiplikation mit der mittleren stationären Stromdichte $i_0 = 5,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ der verwendeten Meßelektroden (bezogen auf die geometrische Oberfläche) in die dargestellten $(i-i_0)t$ umgerechnet. Als Maß für die Stromdichte im instationären Zustand dient wieder die Proportionale I/I_0 (s.S.25).

Wegen des einheitlichen stationären Ausgangspotentials bei allen Versuchen muß die in der Passivschicht an der Elektrodenoberfläche gespeicherte Komponente $q(i-i_0)t$ der dargestellten Elektrizitätsmengen stets die gleiche sein, denn

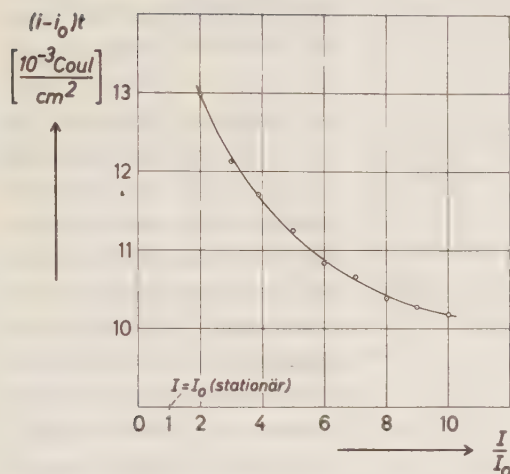


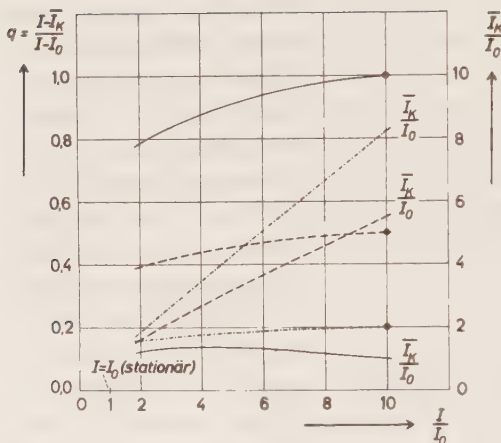
Abb. 10

Die pro cm^2 geometrischer Oberfläche am passiven Eisen in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ\text{C}$) umgesetzte Elektrizitätsmenge $(i - i_0)t$, die bei verschiedenen instationären Stromdichten (proportional I/I_0) für eine Änderung des stationären Potentials um $\Delta\epsilon = 300 \text{ mV}$ notwendig war.

sonst könnte sicherlich die Änderung $\Delta\epsilon$ des stationären Potentials nicht stets die gleiche sein. Aus der somit bestehenden Beziehung $q(i - i_0)t = \text{const.}$ läßt sich mit den stromdichteabhängigen Werten $(i - i_0)t$ die Stromdichteabhängigkeit von q bis auf einen konstanten Faktor berechnen^{*}). Abb. 11 (s. folgende Seite) zeigt das Ergebnis solcher Berechnungen, wobei Werte der Normierungskonstante $\text{const.} = q(i - i_0)t$ angenommen wurden, derart daß sich bei $I/I_0 = 10$ gerade die Werte $q = 0,2$; $0,5$ und 1 ergaben. Daneben ist der jeweils zugehörige Verlauf des Korrosionsstroms im instationären Fall entsprechend Gl.(7) (S.30) dargestellt.

^{*}) Das Verfahren wird später an Bedeutung gewinnen, wenn ein Wert q bei einem speziellen I/I_0 explizit bekannt geworden ist, etwa durch Berechnung nach Gl.(6) (S.30) aus einem gemessenen, mittleren Korrosionsstrom $\bar{I}_K$. Mit dem Wert $(I - I_0)t/I_0$, der sich aus Abb. 9 (S.28) als Abszisse beim zugehörigen Wert $\Delta\epsilon$ ergibt, läßt sich dann nämlich der Wert einer Normierungskonstante $\text{Const.} = q(I - I_0)t/I_0$ berechnen. Damit ergibt sich explizit der Wert von q für alle anderen Werte von I/I_0 unter Zugrundelegung der Abszissenwerte $(I - I_0)t/I_0$ der verschiedenen Kurven in Abb. 9 bei der konstanten Ordinatenhöhe $\Delta\epsilon$.

Abb. 11



Der für die Oxidbildung am passiven Eisen in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ C$) in Frage kommende Bruchteil q einer Elektrizitätsmenge $(I - I_0)t$ und die entsprechende (gleiche Ausführung der Linie) Korrosionsstromdichte (proportional $\bar{I}_K/I_0$) in Abhängigkeit von der Gesamtstromdichte (proportional I/I_0) im stationären Zustand. Die Absolutwerte beruhen auf der Annahme dreier verschiedener Bezugswerte.

Die Kurven zeigen, daß die in der Einleitung diskutierten Annahmen $q = 1$, bzw. die damit gleichwertige $\bar{I}_K = I_0$, zumindest keine stromdichteunabhängigen Identitäten sein können. In Anbetracht dieses Ergebnisses erscheint es sogar keineswegs mehr plausibel, daß es überhaupt einen speziellen Wert I/I_0 gibt, bei dem die Annahmen zutreffen. Keine der dargestellten Abhängigkeiten ist also im Augenblick als die wahrscheinlichste hervorzuheben. Die Frage, welche Kurve jeweils aus der angedeuteten Sehne den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, wird durch die im folgenden Kapitel dargestellten Korrosionsversuche beantwortet.

2. Kapitel: Die Aufteilung der umgesetzten Elektrizitätsmengen in einen Korrosionsanteil und einen in der Passivschicht der Elektrode gespeicherten Anteil

I.2.a) Die elektrochemische Versuchsanordnung für die Korrosionsmessungen in 1n H_2SO_4

Die experimentelle Grundlage für die Ausführungen dieses Kapitels bilden Versuche, bei denen für eine konstante Gesamtstromdichte i die Komponente i_K (Korrosionsstromdichte) bestimmt wurde, die für die Auflösungsrate einer passiven Eisenelektrode bestimmend ist. Die Korrosionsstromdichte i_{oK} im stationären Zustand ist mit der Gesamtstromdichte i_o identisch, während die Korrosionsverhältnisse im instationären Zustand entsprechend den allgemeinen Vetterischen Vorstellungen ⁵⁾ komplizierter sind. Aus dem im vorigen Kapitel aufgezeigten Einfluß der instationären Korrosionsstromdichte i_K auf die Potentialausbildung bei galvanostatischen Versuchen geht hervor, daß sich i_K mit der Gesamtstromdichte i ändert, daß also insbesondere nicht mit einer Identität $i_K = i_{oK}$ ($= i_o$) zu rechnen ist. Neben der expliziten Stromdichteabhängigkeit von i_K liefern die Korrosionsversuche Mittelwerte $\bar{i}_K$, die den Bruchteil $q = (i - \bar{i}_K) / (i - i_o) \neq 1$ einer im instationären Zustand umgesetzten Elektrizitätsmenge $(i - i_o)t$ ergeben und damit die an der Elektrodenoberfläche in der Passivschicht gespeicherte Elektrizitätsmenge, da unter den praktizierten Bedingungen keine weiteren (Redoxvorgänge, Gasentwicklungen) als Auflösungs- und Speicherungsprozesse möglich sind. Damit ergeben sich neue Ansätze für die Berechnung des Auf- bzw. Abbaus von Passivschichten.

Als Korrosionsprodukte des passiven Eisens in 1n H_2SO_4 konnten im wesentlichen Fe^{3+} -Ionen erwartet werden, da die Elektroden bei den meisten Korrosionsversuchen gegenüber dem stationären Fall anodisch polarisiert waren und bereits für den stationären Fall nach Vetter ^{9,10)} und Franck u. Weil ¹¹⁾ neben dem Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$ keine weitere Stromkomponente nachzuweisen ist. Für orientierende Versuche schien es daher am einfachsten und sichersten, auf eine der bekannten mikroanalytischen Fe^{3+} -Bestimmungen zurückzugreifen und

außerdem die zu analysierenden Elektrolytproben einer Apparatur zu entnehmen, die weitgehend der bei den Messungen zum vorigen Kapitel bewährten elektrochemischen Anordnung entsprach.

Insbesondere sollte auf jeden Fall die Methode zur Einkittung der Elektroden (s.S.18) beibehalten werden, um nicht das Risiko eines unkontrollierbaren Korrosionsverhaltens des Eisens durch einen mangelhaften „Randschluß“ herbeizuführen*). Neben einigen anderen Meßanordnungen, die gegenüber der schließlich gewählten Vorteile aufzuweisen hatten, wurden aus solchen Gründen auch polarographische Meßverfahren an rotierenden Scheibenelektroden als nicht sicher genug für einen grundlegenden Versuch angesehen, insbesondere weil eine Reihe eigener Erfahrungen mit ebenen Elektroden (wie sie für die Ellipsometrie benötigt werden) vorlagen. Die lange Randlinie, die bei der vollständigen Einbettung solcher Elektroden mit nachfolgendem Anschliff einer Fläche auftritt, gab stets zu erhöhten stationären Strömen Anlaß (oftmals bei völlig normal scheinendem Polarisationsverhalten), wobei mitunter sogar Lochfraßerscheinungen an der Randlinie beobachtet wurden.

Für die Korrosionsmessungen in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ wurde zunächst versuchsweise eine Apparatur in Betrieb genommen, bei der die an der Eisenelektrode entstehenden Korrosionsprodukte durch einen ständig den Elektrodenraum durchsetzenden Elektrolytstrom mitgenommen wurden. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit erschien insbesondere die Messung einer zeitlich konstanten Korrosionsgeschwindigkeit sehr einfach: Der austropfende Elektrolyt konnte direkt in dem für die Mikroanalyse vorgesehenen Gefäß oder leicht zu reinigenden Vorratsbehältern aufgefangen werden; Menge der Korrosionsprodukte und Zeit des Auffangens mußten dann sofort die Korrosionsgeschwindigkeit ergeben. Darüberhinaus sollte die Gesamtrate einer zwischenzeitlich erhöhten Korrosion auf leichte Weise

*) Die allgemeine Problematik bei der Einkittung zeigen u.a. systematische Versuche von Greene, France u. Wilde²⁶⁾, bei denen allein durch Variation des stets hochresistenten Einkittungsmittels Unterschiede des stationären Passivstroms bis zu zwei Zehnerpotenzen auftraten.

feststellbar sein, wenn man die Auffangzeit nur bis zur völligen Ausspülung der vermehrt entstandenen Korrosionsprodukte ausdehnte. Tatsächlich konnten in der Praxis die Ergebnisse, die mit der in Abb.12 dargestellten Apparatur (Duranglas) erzielt wurden, als ausreichend angesehen werden, zumal sich die Versuchsmethode als sicher und exakt erwies.

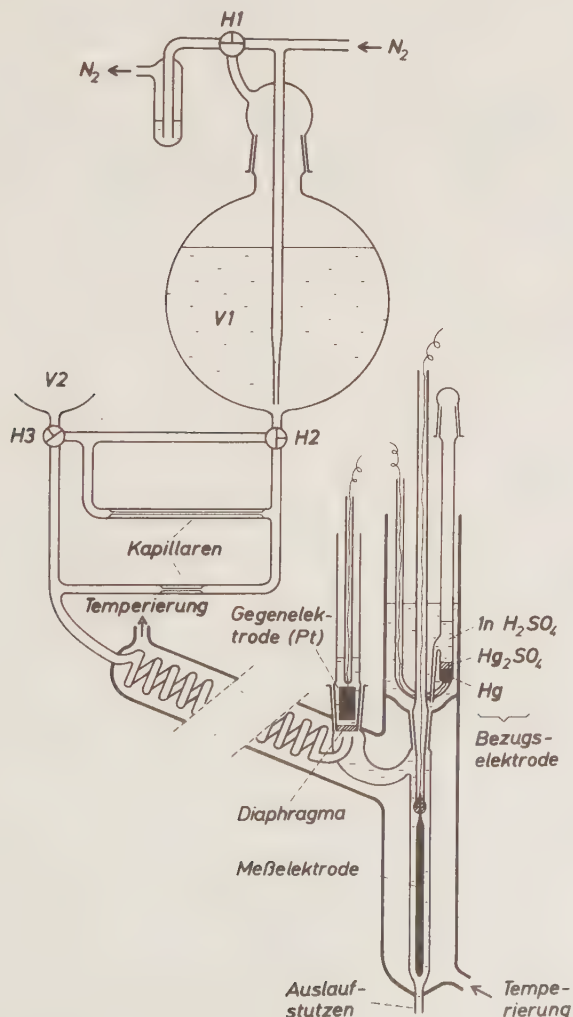


Abb.12 Die Strömungsapparatur zur Messung der Korrosion des passiven Eisens in 1n H_2SO_4

Die Eisenstab-Meßelektrode von 3 mm $\varnothing$ und ca. 10 cm Länge besteht aus dem gleichen Material und ist in der gleichen Weise vorbearbeitet und eingekittet wie die Elektroden, die bei den Messungen zum vorigen Kapitel eingesetzt wurden (s. S.18). Sie sitzt zentrisch in einem Strömungsrohr von ca. 6,5 mm Innendurchmesser, das am oberen Ende zur Hülse für den halternden Kernschliff (NS 7,5) ausgearbeitet ist und sich darüber zu einem 40mm-Rohr erweitert. Dieses enthält zusammen mit einer gewissen Elektrolytmenge eine geeignet geformte $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1\text{n H}_2\text{SO}_4$ -Bezugselektrode, die nur über den dünnen Elektrolytfilm zwischen den Schliffflächen mit der Meßelektrode in Kontakt steht. Die Trennung der Gegenelektrode vom Meßelektrodenraum (Strömungsrohr) ist niederohmiger und wird durch ein Tondiaphragma geleistet (s.S.17). Dieses ist in der unteren Öffnung eines Kernschliffs (NS 14,5) eingeschmolzen, der die Platin-Gegenelektrode enthält und in den Zuflußstutzen des Strömungsrohrs eingesetzt wird. Der Antransport des Elektrolyten erfolgt über eine Rohrschlinge mit ca. 30 Windungen, die sich zur exakten Thermostatierung (Bedingungen wie auf S.18 beschrieben) des strömenden Elektrolyten ebenso wie das Strömungsrohr in einem Temperiermantel befindet.

Die Vorrichtung zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten besteht im wesentlichen aus einem 2l-Elektrolytbehälter (V1) und zwei Kapillaren (Länge ca. 7 cm und 30 cm, Innendurchmesser ca. 0,5 mm). In der gezeichneten Stellung der Dreiwegehähne H1, H2 und H3 ist der Strömungswiderstand der Apparatur durch die kurze Kapillare bestimmt, während der für die Strömung verantwortliche statische Druck sich im wesentlichen aus der konstanten Höhe (ca. 1m) der Elektrolytsäule zwischen dem Auslaufstutzen der Apparatur und dem unteren Ende des Stickstoffeinleitungsrohrs im Elektrolytbehälter ergibt. Aus der Rohröffnung perlt nämlich, entsprechend der Abnahme des Elektrolytvorrats, Stickstoff von (nur durch die Funktion des Wasserabschlusses geringfügig erhöhtem) Atmosphärendruck, wodurch stets ein Unterdruck im Gasraum des Behälters V1 eingeregelt wird, der der Höhendifferenz zwischen dem unteren Ende des Stickstoffeinleitungsrohrs und dem jeweiligen Elektrolytspiegel entspricht. Die Strömungsgeschwindigkeit bleibt also während eines Versuches

trotz absinkender Füllhöhe des Elektrolytbehälters V1 konstant. Durch geeignete Stellungen der Dreiwegehähne H2 und H3 kann weiterhin:

- 1) zur Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit zusätzlich die lange Kapillare in den Strömungsweg eingeschaltet werden,
- 2) eine sehr hohe Strömungsgeschwindigkeit (für Reinigungsspülungen) durch völlige Umgehung der Kapillaren erreicht werden und
- 3) der Elektrolyt wahlweise auch aus einem zweiten Behälter (V2) entnommen werden. Damit konnte bei ständiger Aufrechterhaltung eines Elektrolytdurchsatzes wechselweise einer der Behälter nachgefüllt werden und der Elektrolyt vor seiner Verwendung zur Vertreibung von Sauerstoff etc. mit Stickstoff vorgespült werden (s.S.15).

Die Außenschaltung der als Strömungsapparatur ausgelegten elektrochemischen Meßzelle entsprach derjenigen, die bei den Versuchen zum vorigen Kapitel verwendet wurde (s.S.19 ff.). Wegen des hohen Elektrolytwiderstandes zwischen Meßelektrode und Bezugsselektrode wurde jedoch ein kommerzieller Potentiostat (Elektronische Werkstätten Göttingen, Wenking Typ TR) mit einem Eingangswiderstand von $10^{10} \Omega$ eingesetzt.

Die Passivierung der Meßelektroden wurde, da sie in dem engen Strömungsrohr beim Auftreten hoher Anfangsströme Schwierigkeiten bereitete, in dem verhältnismäßig weiten Rohr vorgenommen, das entsprechend Abb.12 (S.35) die Bezugsselektrode enthält. Ein entsprechender Elektrolytspiegel in diesem Rohr wurde vorübergehend durch einen hochgesetzten Überlauf herbeigeführt, der mit dem Auslaufstutzen des Strömungsrohrs über einen Polyäthylenschlauch in Verbindung stand. Dadurch konnte ein fortwährender Elektrolytdurchsatz auch bei der Passivierung aufrechterhalten und damit eine Verschmutzung der Anordnung für die Gegenelektrode vermieden werden. Die Meßelektroden wurden bei vollständig hergestellter potentiostatischer Schaltung und eingestellter Sollspannung langsam in den Elektrolyten eingetaucht und nach Einstellung annähernd stationärer Ströme schließlich in das Strömungsrohr abgesenkt. Vor dem endgültigen Einpassen des die Meßelektrode tragenden Schliffs wurde der Elektrolyt des Bezugsselektroden-

raums durch längeres Durchspülen erneuert.

I.2.b) Versuchsprinzip, Eichmessungen und Messungen bei stationären Verhältnissen

Die Fe^{3+} -Konzentration der bei den Korrosionsversuchen anfallenden Elektrolytproben wurde kolorimetrisch nach der „Rhodanidmethode“ ermittelt. Das Verfahren beruht auf der photometrischen Extinktionsbestimmung der mit KSCN oder NH_4SCN versetzten und daher rot gefärbten (also im grünen Spektralbereich absorbierenden) Fe^{3+} -Lösungen. Es ist wegen seiner Einfachheit schnell und sicher durchführbar und liefert bei Einführung einiger Maßnahmen, die der Instabilität der Eisenrhodanidfärbung Rechnung tragen, hinreichend genaue und reproduzierbare Ergebnisse.

Bei Gültigkeit des Lambertschen und des Beerschen Gesetzes gilt allgemein für die Extinktion (negativer Logarithmus des Durchlaßgrades) einer Probe unter Berücksichtigung der bei der Kolorimetrie verwendeten Küvette:

$$E = \epsilon l(c + c_{\text{bl.}}) + E_{\text{Refl.}} \quad (8)$$

Dabei ist l die Länge der durchstrahlten Flüssigkeitssäule, ϵ der Extinktionskoeffizient, der für das spezielle Verfahren charakteristisch ist (insbesondere die eventuelle chemische Prozedur, die den zu bestimmenden Stoff in ein lichtabsorbierendes Produkt überführt) und $E_{\text{Refl.}}$ der Extinktionsanteil, der auf Reflexionsverluste an den Fenstern der Küvette zurückgeht.

Die Aufteilung der Gesamtkonzentration des zu bestimmenden Stoffes in Gl.(8) entspricht der Aufgabe bei einem Korrosionsversuch, die Konzentration c der in Lösung gegangenen Korrosionsprodukte unabhängig von einer evtl. schon vorher im Elektrolyten vorhandenen „Blindkonzentration“ $c_{\text{bl.}}$ zu ermitteln. Diese Aufgabe kann mit dem verwendeten Kolorimeter (Carl Zeiss/Oberkochen, Elektrophotometer Elko II), das stets die Differenz der Extinktionen einer „Meß-“ und einer „Vergleichsprobe“ liefert, direkt gelöst werden, indem als Ver-

gleichsprobe eine „Blindprobe“ (Konzentration $c_{bl.}$) verwendet wird. Die gemessene Extinktionsdifferenz ist dann der gesuchten Konzentration c proportional, sofern die beiden Proben in gleicher Weise (chemische Prozedur) zur Kolorimetrie vorbereitet (gleiches ϵ) und gleichartige Küvetten verwendet wurden (gleiche l und $E_{Refl.}$).

Bei den durchgeführten Messungen wurde stets zu einer Menge der zu untersuchenden Lösung (1n H_2SO_4 mit geringem Fe^{3+} -Gehalt) von 20 g, die sich bereits in der Planglasküvette für die Kolorimetrie befanden, 3g einer 5-molaren KSCN-Lösung als Reagenz zugesetzt (das verwendete KSCN p.a. der Fa. Merck erwies sich als frei von störenden Verunreinigungen, NH_4SCN -Lösungen nahmen dagegen mit der Zeit meist eine störende Eigenfärbung an, offenbar wegen eines gewissen Fe^{2+} -Gehaltes). Bei der damit erzielten hohen Rhodanidkonzentration (ca. 0,6 molar) erwies sich die Extinktion von geringen Schwankungen (bis $\pm 10\%$) der zugesetzten Reagenzmenge oder entsprechend der vorgegebenen Menge an Fe^{3+} -Lösung praktisch als unabhängig.

Daneben ist eine hohe Rhodanidkonzentration nach Hacker, Zimmermann u. Rechmann ²⁷⁾ günstig für die Stabilität der durch die verschiedenen Eisenrhodanidkomplexe hervorgerufenen Rotfärbung. Der verbleibende zeitliche Abfall der Extinktion der Lösungen (0,5 bis 1% je Minute, bezogen auf ϵ) wurde als Störfaktor dadurch eliminiert, daß stets die 90 sec nach dem Beginn des Reagenzzusatzes ermittelte Extinktion zugrunde gelegt wurde. Da die simultane Herstellung einer Blindprobe (s.o.) unter diesen Bedingungen das Meßverfahren unnötig kompliziert hätte, wurde nach einer Reihe von Versuchen mit Vergleichsproben zeitlich konstanter Extinktion schließlich überhaupt ohne eine Vergleichsprobe gearbeitet, womit sich das Verfahren sogar vereinfachte, ohne daß Nachteile zu beobachten waren. Die mit dem verwendeten Kolorimeter gemessene Extinktionsdifferenz bezieht sich in diesem Fall auf den Vergleichswert $E = 0$, sie entspricht also dem Absolutwert der Extinktion entsprechend Gl.(8). Zur Elimination der Fe^{3+} -Blindkonzentration $c_{bl.}$ einer Lösung kann irgendeine vergleichbare Probe mit bekanntem Wert c herangezogen werden, deren Extinktion jetzt zu einem beliebigen Zeitpunkt festge-

stellt werden kann.

Abb.13 zeigt die Ergebnisse von Eichmessungen. Der Wert der Extinktion an der Stelle $c = 0$ setzt sich entsprechend Gl.(8) (S.38) aus der Extinktion ϵc_{bl} , der zugrunde liegenden $1n\ H_2SO_4$ und dem durch Reflexionsverluste an den Küvettenfenstern bedingten Wert $E_{Refl.}$ zusammen.

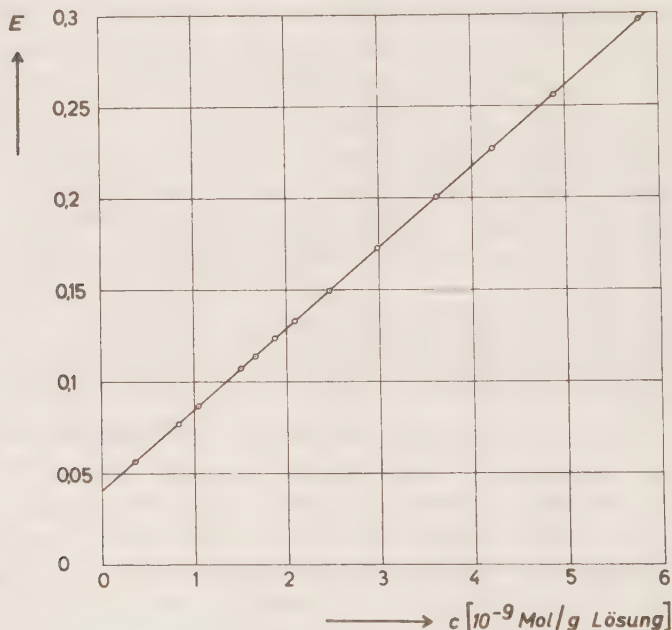


Abb.13 Die unter Benutzung einer 5 cm-Küvette bei $\lambda = 494\text{ nm}$ gemessene Extinktion E einer mit KSCN versetzten, schwefelsauren Fe^{3+} -Lösung in Abhängigkeit von der über den Blindanteil hinausgehenden Fe^{3+} -Konzentration c

Das Beersche Gesetz (lineare Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion), das bei der Rhodanidmethode nicht unter allen Bedingungen gilt, ist bei den vorliegenden, kleinen Konzentrationen ersichtlich erfüllt (insbesondere ist unter diesen Bedingungen natürlich auch die gewählte Einheit Mol/g für die Fe^{3+} -Konzentration einer auf das Volumen bezogenen Konzentrationseinheit gleichwertig). Die für die Praxis wesentliche Eichgröße ist die Steigung der gemessenen Geraden:

$$\eta = \epsilon l = 4,42 \cdot 10^7 \text{ g/Mol}$$

Der mehr theoretisch interessante Wert von ϵ beträgt (mit $l = 5 \text{ cm}$)

$$\epsilon = 8,84 \cdot 10^6 \text{ g/Mol cm}$$

Zur Herstellung der verwendeten Eichlösungen wurde die Auflösung des Eisens zum Fe^{3+} -Ion in 1n H_2SO_4 imitiert, indem eine gewisse Menge $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (p.a.-Substanz mit höchstens 0,1 % Gesamtverunreinigung aber unbekanntem Wassergehalt) in 1n H_2SO_4 aufgelöst wurde. Von der so entstandenen, allen Eichmessungen zugrunde liegenden Fe^{3+} -Ausgangslösung wurden einige Proben nach Reduktion*) des Fe^{3+} zum Fe^{2+} mit einer mit $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nach Sörensen eingestellten Kaliumpermanganatlösung titriert. Auf diese Weise wurde die Fe^{3+} -Konzentration zu $0,782 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/g}$ Lösung bestimmt (wovon weniger als der 10^5 te Teil auf den Blindgehalt an Eisen der zugrunde liegenden 1n H_2SO_4 zurückgeht). Dieser Wert wurde durch einige spätere Wiederholungen der Bestimmung an Verdünnungen der Ausgangslösung mit maximal 0,5 % Abweichung bestätigt.

Die Konzentrationseinheit Mol/g Lösung bot sich wegen der durchgehend geübten Praxis an, Mengenbestimmungen an irgendwelchen Lösungsproben möglichst als Wägungen und nicht als Volumenmessungen auszuführen. Neben der größeren Genauigkeit schon bei der normalerweise benutzten Schnellwaage (Ablesegenauigkeit $\pm 0,01 \text{ g}$) wurde vor allem durch den Wegfall einiger sonst zusätzlich bei den Arbeitsgängen notwendiger Meßbehälter eine geringere Störanfälligkeit der Messungen erreicht. Das ist wesentlich, wenn man bedenkt, wie groß bei den äußerst geringen Fe^{3+} -Konzentrationen die Fehlergefahr durch Verschmutzungen ist.

Aus der Ausgangslösung wurden unabhängig voneinander 5

*) Die Reduktion erfolgte nach Zusatz von Salzsäure mit SnCl_2 , dessen Überschuß wie üblich mit HgCl_2 beseitigt wurde. Zur Methode im einzelnen siehe Jander u. Jahr²⁸⁾.

Zwischenlösungen durch Verdünnung mit 1n H_2SO_4 in 2 Stufen jeweils im Verhältnis von ca. 1:100 hergestellt, wobei der genaue Wert durch den Einsatz einer Analysenwaage ermittelt wurde. Zur Extinktionsmessung wurde eine bestimmte Menge m einer solchen Zwischenlösung mit der Fe^{3+} -Konzentration c' direkt in die Planglasküvette für die Kolorimetrie eingewogen und mit 1n H_2SO_4 auf eine Menge $m_{\text{ges.}}$ (ca. 20 g wie schon erwähnt) aufgefüllt, die für einen ungestörten Strahlengang in der Küvette ausreichte. Die Fe^{3+} -Konzentration der so erhaltenen Eichlösung betrug also schließlich $c = c' m / m_{\text{ges.}}$. Jeder Punkt in Abb.13 (S.40) ist der Mittelwert aus Messungen an 8 bis 10 solcher Lösungen, wobei jeweils alle 5 Zwischenverdünnungen beteiligt waren. Dadurch wurden eventuelle Fehler bei den letzten Verdünnungsprozeduren weitgehend eliminiert, desgleichen die Einstellungsgenauigkeit des Kolorimeters, sowie ein Fehler, der sich durch die unterschiedliche Temperatur der Lösungen bei den Extinktionsmessungen ergab. Pro Grad Temperaturerhöhung nahm nämlich der Extinktionskoeffizient ϵ um 0,5 bis 1% ab. Diesem Fehler wurde durch Vortemperierung aller beteiligten Lösungen und durch Temperierung des Küvetteneinsatzes im Kolorimeter (das Gerät erwärmte sich im Laufe der Zeit) Rechnung getragen. Dennoch verursachte die Wärmekapazität der nicht temperierbaren 5cm-Küvetten Temperaturabweichungen bis $\pm 1^\circ\text{C}$ vom Sollwert ($22,5^\circ\text{C}$).

Die Extinktionsmessungen wurden bei sämtlichen Versuchen zu diesem Kapitel mit 3 Planglasküvetten durchgeführt, die auf gleichen Wert von $E_{\text{Ref1.}}$ hin (s.Gl.(8) S.38) ausgesucht worden waren (Extinktionsmessungen an den mit reinem Wasser gefüllten Küvetten). Dadurch und durch die Verwendung eines einheitlichen Schwefelsäurevorrats für sämtliche Verdünnungen (gleicher Wert von $c_{\text{bl.}}$) konnten die Einzelmessungen hinsichtlich des Werts E an der Stelle $c = 0$ (s.Abb.13 S.40) als vergleichbar angesehen werden. Die Vergleichbarkeit hinsichtlich der Steigung $\eta = \epsilon l$ war durch die sehr gleichmäßige Innenlänge der Küvetten (4,999 cm ; 4,999 cm und 4,994 cm) gesichert.

Die Ergebnisse der Eichmessungen wurden nachgeprüft durch Extinktionsmessungen an Elektrolytproben, die der Strömungsapparatur (s.Abb.12 S.35) bei stationärem Strom I_0 der Meß-

elektrode entnommen wurden. Die Fe^{3+} -Konzentration der Proben wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß I_o mit der Korrosionsstromdichte I_{oK} für den Vorgang $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$ identisch ist (s.S.6 u. 33). Legt man andererseits die bereits vorliegenden Eichmessungen zugrunde, so können diese Versuche als Prüfung der Gleichheit $I_{oK} = I_o$ beim stationären Zustand angesehen werden.

Wie auch bei den später beschriebenen Korrosionsversuchen wurden nur Lösungen herangezogen, die gleichermaßen am Auslaufstutzen der Strömungsapparatur aufgefangen worden waren. Die Fe^{3+} -Blindkonzentration der als Elektrolyt verwendeten in H_2SO_4 wurde durch Differenzbildung der einzeln gemessenen Extinktionen E und E_o zweier verschieden stark mit Fe^{3+} -Ionen angereicherter Lösungen eliminiert, denn nach Gl.(8) (S.38) gilt $E - E_o = \epsilon l(c - c_o)$, bzw. für die nachzuprüfende Steigung der Eichgeraden $\eta' = \epsilon l = (E - E_o)/(c - c_o)$.

Bei potentiostatisch eingestelltem, stationärem Strom I_o wurden nacheinander 4 bis 5 Proben von jeweils ca. 20 g Lösung aufgefangen. Als Extinktion E_o wurde der Mittelwert der Messungen an diesen Proben verwendet und als Fe^{3+} -Konzentration c_o (unter der Annahme $I_{oK} = I_o$) der Wert $I_o/3Fv_o$ (ca. $1,3 \cdot 10^{-9}$ Mol/g). Dabei ist F die Faradaysche Zahl und v_o (ca. 0,13 g/sec) der Quotient aus der Summe der aufgefangenen Probenmengen und der zugehörigen Zeit (Durchsatzgeschwindigkeit). Die Konzentration c wurde variiert und zwar durch Mischen einer zusätzlich aufgefangenen Menge m_o an Lösung der Konzentration c_o mit verschiedenen Mengen m_1 ($m_o + m_1 \approx 20$ g) einer Lösung erhöhter Konzentration c_1 , die bei verringerter Strömungsgeschwindigkeit (s.S.36) aufgefangen wurde. Die entsprechende Durchsatzgeschwindigkeit v_1 (ca. 0,025 g/sec) wurde wie v_o gemessen, während sich c_1 zu $I_o/3Fv_1$ (ca. $7 \cdot 10^{-9}$ Mol/g) berechnete. Mit dem bekannten Gewichtsanteil $p_1 = m_1/(m_o + m_1)$ der Mischung an konzentrierter Lösung ergab sich dann $c = p_1 c_1 + (1 - p_1) c_o$ bzw. $c - c_o = p_1(c_1 - c_o)$ und schließlich mit der gemessenen Extinktion E der Mischung ein Wert $\eta' = (E - E_o)/p_1(c_1 - c_o)$. Meist wurden vier Mischungen hergestellt und getrennt ausgewertet.

Bei 12 Versuchen, die nach diesem Muster an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden, wurden insgesamt ca. 50 Einzelwer-

te für η' ermittelt. Die Werte zeigten keinen systematischen Gang mit der Konzentration (p_1 wurde zwischen $1/3$ und 1 variiert). Ihr Mittelwert ergab sich zu

$$\eta' = 4,42 \cdot 10^7 \text{ g/Mol}$$

mit einem aus der Streuung der Einzelwerte ermittelten Fehler von $0,3\%$.

Die Übereinstimmung dieses Wertes η' mit dem aus der Eichgeraden ermittelten Wert η (s.S.41) läßt sich, wie bereits erwähnt, als erneuter Beweis für die Richtigkeit der Annahme $I_{OK} = I_0$ deuten. Wäre nämlich $I_{OK} \neq I_0$, so wären die oben berechneten Konzentrationen mit einem Korrekturfaktor I_{OK}/I_0 und entsprechend η' mit I_0/I_{OK} zu multiplizieren, um zum wahren Wert η zu gelangen. Entsprechend $I_{OK}/I_0 = \eta'/\eta$ ergibt sich die verbleibende Unsicherheit der Identität $I_{OK} = I_0$ aus den möglichen Fehlern der experimentell ermittelten Werte η' und η . Zum angegebenen Fehler von η' kommt der systematische Fehler ($0,5\%$) des verwendeten Strommeßinstruments, während die Unsicherheit von η durch die Unsicherheit der Steigung der Eichgeraden sowie durch einen eventuellen systematischen Fehler (ca. $0,5\%$) der Ausgangskonzentration für die Eichlösungen gegeben ist. Insgesamt läßt also die experimentelle Ungenauigkeit noch eine Abweichung der Komponente I_{OK} für den Vorgang $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$ vom stationären Gesamtstrom I_0 zu, die mit maximal 1 bis 2% zu beziffern sein wird.

I.2.c) Durchführung und Ergebnisse der Korrosionsversuche bei instationären Verhältnissen

Bei der Bestimmung des Stroms I_K , der im instationären Zustand des passiven Eisens in $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ dem Auflösungs Vorgang $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$ entspricht, lagen galvanostatische Versuche der im vorigen Kapitel beschriebenen Art zugrunde. Vor dem Versuchsbeginn wurde bei potentiostatisch eingestellten stationären Verhältnissen die Apparatur zunächst bei hoher Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten durchgespült (s.S.37) und sodann die Elektrolytproben für die

im vorigen Abschnitt beschriebene Bestimmung der Korrosion beim stationären Strom I_0 aufgefangen. Die dabei zuletzt praktizierte Durchsatzgeschwindigkeit (ca. 0,13 g/sec), die durch den konstant gehaltenen statischen Druck (s.S.36) und den Strömungswiderstand der kurzen Kapillare (s.Abb.12 S.35) gegeben war, wurde während des anschließenden, galvanostatischen Versuches durchgehend beibehalten. Die Laufzeit des konstanten instationären Stroms I wurde höchstens bis zum Anstieg des Potentials auf den Wert $e_h = 1,66$ V ausgedehnt, um nicht in den Bereich der O_2 -Entwicklung zu geraten. Danach wurde durch Umschalten auf den vorher eingestellten, zweiten Widerstand der galvanostatischen Anordnung (s.Abb.5 S.20) der Strom auf einen Wert I' verändert, der dem stationären Ausgangsstrom I_0 entsprach.

Für eine methodische Betrachtung soll zunächst $I' \neq I_0$ zugelassen werden bei ebenfalls verschiedenen Korrosionskomponenten I_{OK} und I_K' ($Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$). Die Durchsatzgeschwindigkeiten der Strömungsapparatur seien v beim Strom I und v' *) beim Strom I' bei entsprechenden Konzentrationen c und c' der aufgefangenen Lösungen. Mit den „scheinbaren Korrosionsströmen“ $3Fcv$ und $3Fc'v'$ (F = Faradaysche Zahl) stellt sich dann der Gesamtvorgang schematisch dar, wie in Abb.14 (s. folgende Seite) gezeigt ist. Der Wert von $3Fcv$ ist in jedem Zeitpunkt durch den gesamten Vorverlauf der Korrosionsströme und Durchsatzgeschwindigkeiten bestimmt; praktisch wird er sich bei dem für die Darstellung gewählten konstanten I_K eine bestimmte Einstellzeit τ nach Versuchsbeginn ($t = 0$) dem Wert von I_K angeglichen haben und bis zur Zeit t selbst konstant bleiben **). Ebenso wird sich $3Fc'v'$ dem Wert von I_K'

*) Die Annahme unterschiedlicher Werte v und v' dient einer später anzubringenden Fehlerkorrektur.

**) Umgekehrt wird man aus einer etwa festgestellten zeitlichen Konstanz von $3Fcv$ auf eine Konstanz von I_K schließen dürfen, denn Änderungen von I_K , die $3Fcv$ nicht beeinflussen, könnten höchstens (an der Einstellzeit gemessen) schnell wechselnde Störungen sein.

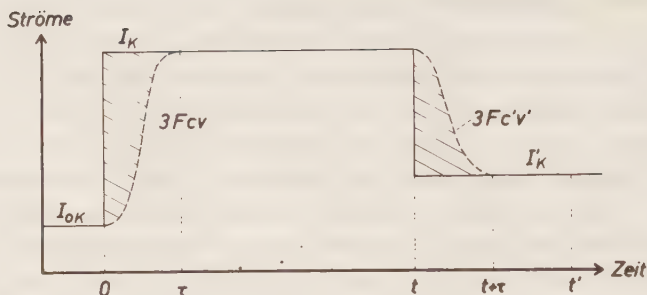


Abb.14 Der zeitliche Verlauf der (in einen Strom umgerechneten) Konzentration am Auslaufstutzen der Strömungsapparatur (unterbrochene Linie) gegenüber dem Verlauf des tatsächlichen Korrosionsstroms (schematisch)

annähern; das Versuchsende wird man auf einen entsprechend späten Zeitpunkt t' legen.

Grundsätzlich muß die Bilanz gelten:

$$\int_0^t I_K dt + \int_t^{t'} I'_K dt = \int_0^t 3Fc_v dt + \int_t^{t'} 3Fc'_v dt + 3F(\bar{c}_E - \bar{c}_{E0})m_E \quad (9)$$

$\bar{c}_{E0}$ und $\bar{c}_E$ sind die zu den Zeitpunkten 0 und t' vorliegenden mittleren Konzentrationen der im Elektrodenraum enthaltenen Lösungsmenge m_E ; das letzte Glied entspricht also einer durch Verbleib in der Apparatur für die kolorimetrische Bestimmung verlorengegangenen Fe^{3+} -Menge. Sie muß gleich der Differenz zwischen der durch die Korrosionsströme tatsächlich in Lösung gebrachten und der am Auslaufstutzen aufgefangenen Gesamtmenge an Fe^{3+} sein, wie es von Gl.(9) formuliert wird. $\bar{c}_E - \bar{c}_{E0}$ wird verschwinden, wenn die Korrosions- und Strömungsverhältnisse im Zeitintervall $(-\tau, 0)$ die gleichen sind wie im Zeitintervall $(t' - \tau, t')$ *) (s. Fußnote folgende Seite). Da bei den durchgeführten Versuchen wegen der Gleichheit der beiden stationären Ströme I_0 und I' zumindest genähert mit $I'_K = I_{0K}$ gerechnet werden konnte und da weiterhin

während des ganzen Versuchs die Durchsatzgeschwindigkeit durch die Auslegung der Strömungsapparatur nahezu konstant blieb (s.S.36), soll vorbehaltlich einer Fehlerdiskussion das letzte Glied in Gl.(9) (S.46) vernachlässigt werden, d.h. die schraffierten Flächen in Abb.14 (S.46) sollen als gleich angesehen werden. Da I_K die eigentlich gesuchte Größe ist, schreibt man am besten:

$$\int_0^t I_K dt = \int_0^t 3Fcv dt + \int_t^{t'} (3Fc'v' - I_K') dt \quad (10)$$

Im praktischen Versuch wurde genau gleichzeitig mit dem Einschalten ($t = 0$) des konstanten instationären Stroms I mit dem Auffangen der aus dem Auslaufstutzen der Strömungsapparatur tropfenden Lösung begonnen, wobei jeweils nach einer festen Zeit Δt ein neues Auffanggefäß (ohne zwischenzeitlichen Verlust an Lösung) verwendet wurde.

Die Zeit t für den Stromfluß I , die als ganzzahliger Vielfaches von Δt bemessen wurde, konnte bei nicht zu großem I relativ lange ausgedehnt werden, ohne daß das Potential der Meßelektrode den Wert $\varepsilon_h = 1,66$ V überschritt. Mit $\Delta t = 3$ min konnte daher stets noch eine genügende Anzahl von Proben aufgefangen werden, um Aufschluß über den zeitlichen Verlauf der

*) Einen Anhaltspunkt für die Einstellzeit τ gibt die Zeit $t_0 = m_E/v$, für die der Gesamtdurchsatz der Strömungsapparatur gleich der Lösungsmenge m_E im Elektrodenraum ist. t_0 ist im wesentlichen durch die Forderung nach einem Mindestwert für die Fe^{3+} -Konzentration $c = I_K/3Fv = I_K t_0/3Fm_E$ der aufgefangenen Lösungen bestimmt. Bei $I_K = 50 \mu A$ ($\approx$ stationärer Wert) und der Durchsatzgeschwindigkeit $v = 0,13$ g/sec wird $c = 1,3 \cdot 10^{-9}$ Mol/g, während sich t_0 mit $m_E = 2,7$ g zu ca. 20 sec ergibt. Ein Wert dieser Größenordnung läßt zwar nur die Bestimmung entsprechender zeitlicher Mittelwerte zu, die jedoch bei den Laufzeiten der instationären Ströme von einigen 100 sec ausreichende Informationen über den zeitlichen Verlauf der Korrosionsströme erbrachten.

Korrosion zu erlangen. Die aufgefangenen Mengen $v_1\Delta t$, $v_2\Delta t$, ... betragen jeweils etwas mehr als die Menge von 20 g, die für die Messung der Extinktionen $E_1, E_2, \dots$ der einzelnen Proben in den verwendeten 5cm-Planglasküvetten notwendig war. Die Durchsatzgeschwindigkeiten $v_1, v_2, \dots$ ergaben sich aus den gewogenen Mengen (unregelmäßige Schwankungen um 1 bis 2 Tropfen Lösung wurden ausgeglichen) und der festen Zeit Δt . Sie unterschieden sich untereinander innerhalb kürzerer Zeiten praktisch nicht; die verschiedene Bezeichnung dient effektiv der Berücksichtigung mitunter auftretender langfristiger Änderungen (bis 1% in einer Stunde).

Zur Bestimmung der Fe^{3+} -Konzentrationen $c_1, c_2, \dots$ der Proben, unabhängig von der Fe^{3+} -Blindkonzentration der verwendeten 1n H_2SO_4 , wurden die Extinktionsmessungen herangezogen, die in der Zeit vor dem Einschalten des Stroms I beim stationären Strom I_0 durchgeführt worden waren. Durch sie war als Mittel aus 4 bis 5 Einzelmessungen die Extinktion E_0 einer Lösung bekannt, die zur Konzentration c_0 bei dem konstanten Bezugsstrom I_{0K} und der Durchsatzgeschwindigkeit v_0 gehörte (s.S.43). Mit den Identitäten $I_{0K} = 3Fc_0v_0$ und $E_1 - E_0 = \eta(c_1 - c_0)$ berechnete sich dann die zeitliche Folge $3Fc_1v_1, 3Fc_2v_2, \dots$ der interessierenden scheinbaren Korrosionsströme entsprechend dem Beispiel:

$$\begin{aligned} 3Fc_1v_1 &= 3Fc_1v_1 + (I_{0K} - 3Fc_0v_0) \frac{v_1}{v_0} \\ &= 3F(c_1 - c_0)v_1 + I_{0K} \frac{v_1}{v_0} \\ &= 3F \frac{E_1 - E_0}{\eta} v_1 + I_{0K} \frac{v_1}{v_0} \quad (11) \end{aligned}$$

Für η wurde der auf S.41 angegebene Wert eingesetzt und für I_{0K} der gemessene Wert I_0 .

Bei hohen Strömen I mußte die kürzere Gesamtzeit t in kleinere Intervalle Δt (1 bis 2 Minuten) aufgeteilt werden; die kleineren Probenmengen $v_1\Delta t$, $v_2\Delta t$, ... wurden dann zur Extinktionsmessung in den 5cm-Planglasküvetten mit einer bekannten Menge m_0 an Lösung der Konzentration c_0 auf ca. 20 g

aufgefüllt. Mit (z.B.) $p_1 = v_1 \Delta t / (v_1 \Delta t + m_o)$ war dann die Konzentration der Mischung (Extinktion E_{M1}) $c_{M1} = p_1 c_1 + (1 - p_1) c_o = p_1 (c_1 - c_o) + c_o$ und damit $c_1 - c_o = (c_{M1} - c_o) / p_1$. Die gesuchten $3Fc_1 v_1$, $3Fc_2 v_2$, ... berechneten sich also entsprechend dem Beispiel:

$$\begin{aligned} 3Fc_1 v_1 &= 3F \frac{c_{M1} - c_o}{p_1} v_1 + I_{oK} \frac{v_1}{v_o} \\ &= 3F \frac{E_{M1} - E_o}{p_1 \eta} v_1 + I_{oK} \frac{v_1}{v_o} \end{aligned} \quad (12)$$

Die Aufteilung der Zeit t in Intervalle Δt entspricht der Zerlegung des zweiten Integrals in Gl.(10) (S.47) nach

$$\int_0^t 3Fcv \, dt = \int_0^{\Delta t} 3Fcv \, dt + \int_{\Delta t}^{2\Delta t} 3Fcv \, dt + \dots + \int_{t-\Delta t}^t 3Fcv \, dt,$$

wobei die Integrale auf der rechten Seite den experimentell ermittelten Werten $3Fc_1 v_1 \Delta t$, $3Fc_2 v_2 \Delta t$, ... gleich sind*). Entsprechend wird das dritte Integral zerlegt:

$$\begin{aligned} \int_t^{t'} (3Fc'v' - I'_K) dt &= \int_t^{t+\Delta t'} (3Fc'v' - I'_K) dt + \dots \\ &+ \int_{t'-\Delta t'}^{t'} (3Fc'v' - I'_K) dt \end{aligned}$$

Zur vollständigen Bestimmung von $\int_0^t I_K dt$ sind also noch die Mittelwerte $3Fc'_1 v'_1 - I'_{K1}$, $3Fc'_2 v'_2 - I'_{K2}$, ... der Integrale

*) Nach dem Mittelwertsatz müßte eigentlich (z.B.) $\int_0^{\Delta t} 3Fcv \, dt = 3F(\overline{cv})\Delta t$ sein. Tatsächlich ist aber mit der in der Lösungsmenge m aufgefangenen Molzahl n an Fe^{3+} :

$$(\overline{cv}) = \left(\frac{dn}{dm} \frac{dm}{dt} \right) = \frac{dn}{dt} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} \bar{v} = \bar{c} \bar{v} = c_1 v_1$$

auf der rechten Seite experimentell zu ermitteln.

Gleichzeitig mit dem Einschalten (Zeitpunkt t) des konstanten Stroms $I' = I'_0$ wurde bis zur Zeit t' mit dem Auffangen von 5 bis 6 Proben jeweils während eines Zeitintervalls $\Delta t'$ begonnen. Die gemessenen Extinktionen $E'_1, E'_2, \dots$ erwiesen sich bei dem durchgehend praktizierten Wert von $\Delta t' = 3$ min stets ab einschließlich E'_2 innerhalb der Meßgenauigkeit als konstant; ebenso änderte sich die Durchsatzgeschwindigkeit während der verhältnismäßig kurzen Zeit $t' - t$ praktisch nicht mehr. Deswegen konnte der Extinktion E'_0 (Mittelwert aus $E'_2, E'_3, \dots$) und der Durchsatzgeschwindigkeit v'_0 (berechnet aus der zwischen t und t' aufgefangenen Gesamtmenge) ein konstanter Korrosionsstrom I'_{oK} ($= I'_{K2} = I'_{K3} = \dots$) zugeordnet werden, entsprechend $I'_{oK} = 3Fc'_0 v'_0$. Damit verschwinden $3Fc'_2 v'_2 - I'_{K2}$ (wegen $I'_{K2} = I'_{oK}$; $v'_2 = v'_0$ und $c'_2 - c'_0 = (E'_2 - E'_0)/\eta = 0$) und alle folgenden Glieder, während sich für das erste Glied ergibt:

$$\begin{aligned} 3Fc'_1 v'_1 - I'_{K1} &= 3Fc'_1 v'_0 - I'_{K1} \\ &= 3Fc'_1 v'_0 - I'_{K1} + I'_{oK} - 3Fc'_0 v'_0 \\ &= 3F(c'_1 - c'_0) v'_0 + I'_{oK} - I'_{K1} \\ &= 3F \frac{E'_1 - E'_0}{\eta} v'_0 + I'_{oK} - I'_{K1} \end{aligned} \quad (13)$$

Die Differenz $I'_{oK} - I'_{K1}$ wurde unter der Annahme vernachlässigt, daß sich das Zeitmittel des Korrosionsstroms I'_K im Zeitintervall $(t, t + \Delta t')$ nicht wesentlich vom stationären Wert I'_{oK} unterscheidet.

Der Gesamtversuch lieferte also neben dem zeitlichen Verlauf des scheinbaren Korrosionsstroms den Wert

$$\int_0^t I_K dt = 3Fc_1 v_1 \Delta t + 3Fc_2 v_2 \Delta t + \dots + (3Fc'_1 v'_1 - I'_{K1}) \Delta t' \quad (14)$$

bzw. den aufschlußreicheren zeitlichen Mittelwert des tatsächlichen Korrosionsstroms I_K während der Laufzeit t des konstanten instationären Stroms I :

$$\bar{I}_K = \frac{1}{t} \int_0^t I_K dt = \frac{\Delta t}{t} (3Fc_1 v_1 + 3Fc_2 v_2 + \dots + R \frac{\Delta t'}{\Delta t}) \quad (15)$$

mit dem Restglied

$$R = 3Fc_1' v_1' - I_{K1}'$$

Bei den durchgeführten Versuchen wurde mit Gesamtströmen I der Meßelektrode zwischen dem ca. 0,5fachen und 8fachen Wert des stationären Stroms I_0 gearbeitet. Als Maß für die Stromdichte wurde wie im 1. Kapitel (s.S.25) der jeweilige Wert I/I_0 zugrunde gelegt. Abb.15 zeigt in zwei verschiedenen Darstellungsarten den nach Gl.(15) aus den Meßwerten berechneten mittleren Korrosionsstrom $\bar{I}_K$ in Abhängigkeit von I/I_0 .

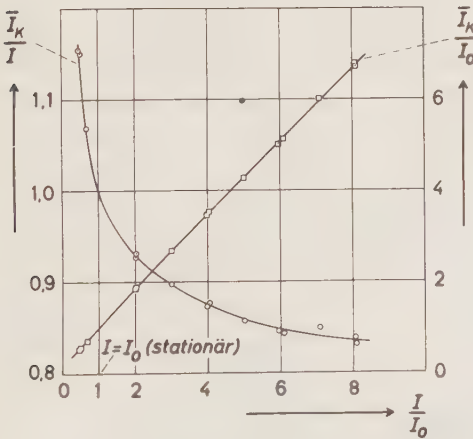


Abb.15

Der auf den Gesamtstrom I bzw. den stationären/ Strom I_0 bezogene Korrosionsstrom $\bar{I}_K$ für den Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$ am passiven Eisen in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ C$) in Abhängigkeit von der Stromdichte (proportional I/I_0)

Die Wirkung der untersuchten Ströme besteht also stets zu über 80 % in einem Auflösungsprozeß. Die in der Abbildung zum Ausdruck kommende Gleichheit $\bar{I}_K = I_0$ bei $I/I_0 = 1$ beruht auf den Ergebnissen der Messungen, die bei stationären Verhältnissen durchgeführt wurden (s.S.43). Der nahezu lineare Anstieg des Korrosionsstroms ($\bar{I}_K/I_0$) mit zunehmendem instationärem Strom entspricht dem Verlauf einer jener Kurven in Abb.11 (S.32), die als mögliche Stromdichteabhängigkeiten des Korrosions- und Elektrizitätsspeicherungsprozesses am passiven Eisen aus den Ergebnissen der Potentialmessungen vorher-

gesagt worden waren.

Die vor Anwendung von Gl.(15) (S.51) berechneten, scheinbaren Korrosionsströme $3Fc_1v_1$, $3Fc_2v_2$, ... erwiesen sich bei allen untersuchten Strömen ab einschließlich des zweiten bzw. dritten Gliedes innerhalb der erreichten Bestimmungsgenauigkeiten als konstant. In Abb.16 ist für zwei der durchgeführten Versuche ($I/I_0 = 3,0$ und $I/I_0 = 6,1$) jeweils die zeitliche Folge dieser Werte zusammen mit dem Verlauf des Gesamtstroms und des zugehörigen Elektrodenpotentials dargestellt. Entsprechend der Tatsache, daß die berechneten $3Fc_1v_1$, $3Fc_2v_2$, ... Mittelwerte für ein Zeitintervall Δt sind, sind sie im betreffenden Δt (3 min bei $I/I_0 = 3,0$ und 1,5 min bei $I/I_0 = 6,1$) als konstante Werte eingezeichnet.

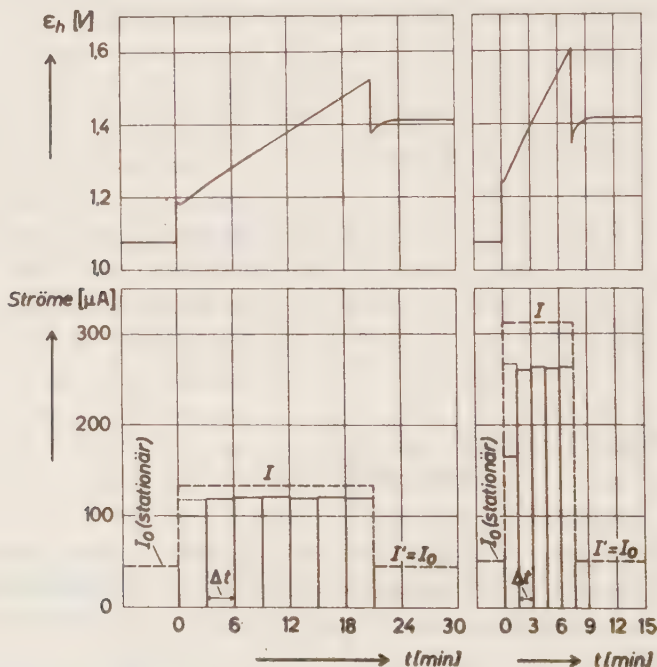


Abb.16 Der zeitliche Verlauf des Potentials ϵ_h , des mittleren Korrosionsstroms während gleicher Zeitintervalle Δt (konstante Niveaus) und des Gesamtstroms (I_0, I, I' ; gestrichelt gezeichnet) bei zwei Versuchen am passiven Eisen in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ C$)

Bei beiden Versuchen bleibt der zum ersten Zeitintervall Δt gehörige Wert $3Fc_1v_1$ gegenüber dem danach erreichten konstanten Niveau gerade um einen Betrag zurück, der etwa dem Glied $R\Delta t'/\Delta t$ (s.Gl.(15) S.51) entspricht. Die Summe $3Fc_1v_1 + R\Delta t'/\Delta t$ ist jeweils durch ein punktiertes Niveau im ersten Intervall Δt dargestellt.

Dieser Sachverhalt wurde bei fast allen Versuchen registriert, Abweichungen traten nur bei den höchsten Strömen ($7I_0$ u. $8I_0$) auf, bei denen Δt auf 1 min verkleinert werden mußte, um noch eine gewisse Anzahl (4 bis 5) von Proben zu erhalten, bevor das Potential den Wert $\varepsilon_h = 1,66$ V überschritt. Hier blieb neben $3Fc_1v_1$ auch der Wert $3Fc_2v_2$ noch (um ca. 5%) gegenüber den konstanten Werten zurück, wobei aber jetzt gerade die Summe der beiden Fehlbeträge von dem Glied $R\Delta t'/\Delta t$ gedeckt wurde. Damit wird es wahrscheinlich, daß der tatsächliche Korrosionsstrom I_K während der gesamten Zeit, in der der Strom gegenüber dem stationären Wert I_0 verändert war, gleich blieb und daß die Übergangswerte des scheinbaren Korrosionsstroms auf die verzögerten Konzentrationseinstellungen am Auslaufstutzen der Strömungsapparatur zurückzuführen sind. Sollte dennoch am Zustandekommen des Gliedes $R\Delta t'/\Delta t$ merkbar ein zeitlich verzögerter Übergang zwischen I_K und I'_{oK} beteiligt gewesen sein, so muß berücksichtigt werden, daß dann R (s.S.51) um die Differenz $I'_{oK} - I'_{K1}$ zu klein berechnet wurde und sich dementsprechend (s.S.50) ergab:

$$\begin{aligned}\bar{I}_K &= \frac{1}{t} \int_0^t I_K dt - \frac{\Delta t'}{t} (I'_{oK} - I'_{K1}) \\ &= \frac{1}{t} \left(\int_0^t I_K dt + \int_t^{t+\Delta t'} (I'_K - I'_{oK}) dt \right)\end{aligned}$$

D.h. die berechneten Mittelwerte $\bar{I}_K$ sind unabhängig von einer eventuellen Verschmierung des Korrosionsstroms I_K über die Laufzeit t des instationären Stroms I hinaus stets auf das Zeitintervall $(0, t)$ bezogen. Die Tatsache, daß $3Fc_1v_1 + R\Delta t'/\Delta t$ oder bei den hohen Strömen $(3Fc_1v_1 + 3Fc_2v_2 + R\Delta t'/\Delta t)/2$ einen Wert $I_{const.}$ besaß, der dem konstanten Wert

der anderen scheinbaren Korrosionsströme also auch dem berechneten $\bar{I}_K$ entsprach, ergibt dann:

$$\int_0^t (I_{\text{const.}} - I_K) dt = \int_t^{t+\Delta t'} (I_K' - I_{oK}') dt$$

Das bedeutet, daß eine Inkonstanz des tatsächlichen Korrosionsstroms I_K kurz nach dem Einschalten des Stroms I nur zusammen mit einer entsprechenden Inkonstanz von I_K' nach dem Umschalten auf den Strom $I' = I_o$ möglich ist - eine zwar spezielle, aber immerhin möglich scheinende Bedingung.

Zur zeitlichen Abschätzung der eventuellen Übergänge konstatiert man zunächst aus den beschriebenen Versuchen, daß der scheinbare Korrosionsstrom offenbar nach einer Zeit t_x seinen konstanten Wert erreicht, die zwischen 1 min und 1,5 min liegt. An dieser Zeit ist auf jeden Fall eine rein apparativ bedingte Einstellzeit (s.S.46) beteiligt, die selbst schon von der Größenordnung 1 min sein wird, und um welche der scheinbare dem tatsächlichen Korrosionsstrom I_K nachhinkt, bzw. um welche in diesem Falle umgekehrt I_K eher konstant geworden sein muß (nur durch sehr spezielle Annahmen über den Verlauf von I_K ließe sich der Schluß auf eine weiter zurückreichende Konstanz von I_K ersetzen). D.h. eine eventuelle Inkonstanz des tatsächlichen Korrosionsstroms I_K wird auf ein Zeitintervall beschränkt sein, das beginnend mit der Einschaltung des Stroms I nur einen Bruchteil von t_x beträgt.

Damit ist in einer gewissen Analogie zur Potentialunabhängigkeit des stationären Stroms I_o und damit seiner Korrosionskomponente $I_{oK} = I_o$ ebenfalls eine weitgehende Potentialunabhängigkeit der Korrosionskomponente I_K eines konstanten instationären Stroms I gezeigt. Sie bezieht sich auf einen Potentialbereich zwischen ca. $\epsilon_h = 1,1$ V und $\epsilon_h = 1,6$ V, da die durchgeführten Versuche (ebenso wie die zum vorigen Kapitel - s.S.26) alle mit dem stationären Ausgangspotential $\epsilon_h = 1,08$ V begonnen wurden und im instationären Zustand meist andauerten, bis ein Potential von $\epsilon_h = 1,5$ bis 1,6 V erreicht worden war. Eine der Ausnahmen bildet einer der Versuche bei $I = 2I_o$ (s.Abb.15 S.51); bei dem zum zusätzlichen Beweis der Potentialunabhängigkeit von I_K der Poten-

tialanstieg auf einen niedrigeren Wert begrenzt worden war ($\epsilon_h = 1,31$ V). Weiterhin wurden die Messungen bei den Strömen $I < I_0$, bei denen das Potential fortlaufend absinkt, nicht mit $\epsilon_h = 1,6$ V begonnen, sondern mit stationären Verhältnissen zwischen $\epsilon_h = 1,35$ V und $\epsilon_h = 1,45$ V - dies war der Potentialbereich, in dem das erreichte stationäre Endpotential bei den Versuchen mit $I > I_0$ lag. Die Versuche mit $I < I_0$ wurden stets unmittelbar im Anschluß an eine solche Messung begonnen und dauerten bis zur Erreichung von ca. $\epsilon_h = 1,1$ V an.

I.2.d) Diskussion der Ergebnisse und der Methoden

Zum quantitativen Vergleich mit den im 1. Kapitel dargestellten Ergebnissen rechnet man die ermittelte Korrosionskomponente I_K der konstanten instationären Ströme I am besten in eine um den stationären Strom I_0 reduzierte Form $(\bar{I}_K - I_0)/(I - I_0)$ um. Das Umrechnungsergebnis sollte nämlich mit einem Ausdruck $1 - q = 1 - (I - \bar{I}_K)/(I - I_0)$ übereinstimmen, wobei q (s.S.31 Fußnote) für alle I/I_0 aus den Ergebnissen der Potentialmessungen zu berechnen ist, sofern man nur einen der jetzt bestimmten Werte $\bar{I}_K/I$ als zusätzliche Information verwendet.

Die ausgefüllten Punkte in Abb.17 (s. folgende Seite) sind das Ergebnis einer solchen Berechnung, wobei von den Abszissen der Kurven in Abb.9 (S.28) bei einer Ordinatenhöhe $\Delta\epsilon = 330$ mV ausgegangen wurde, die der mittleren Änderung des stationären Potentials bei den Korrosionsversuchen mit $I > I_0$ entsprach. Als Normierungswert diente $\bar{I}_K/I = 0,835$ bei $I/I_0 = 8$ entsprechend Abb.15 (S.51); die Ausgleichskurve mußte also bei $I/I_0 = 8$ die Ordinatenhöhe $(\frac{\bar{I}_K}{I} - \frac{I_0}{I})/(1 - \frac{I_0}{I}) = 0,8114$ besitzen.

Soweit die Streuung der Meßpunkte dies zuläßt, kann von ausreichender Übereinstimmung der beiden Trends gesprochen werden. Es scheint daher sinnvoll, die gezeichnete Kurve auch als Ausgleichskurve für die aus den Korrosionsversuchen hervorgegangenen Werte $(\bar{I}_K - I_0)/(I - I_0)$ zugrunde zu legen.

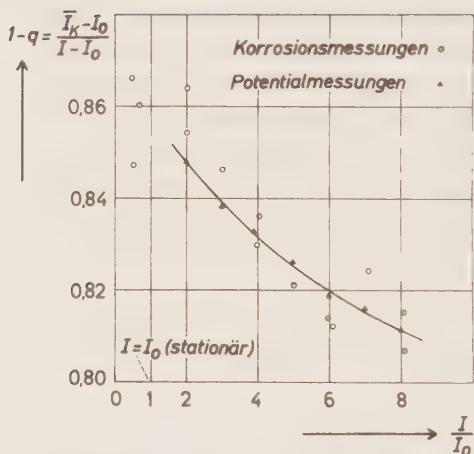


Abb. 17

Der über den stationären Anteil hinausgehende Korrosionsanteil $1-q$ einer Elektrizitätsmenge $(I-I_0)t$ in Abhängigkeit von der Stromdichte (proportional I/I_0)

Eine Extrapolation der Kurve über den berechneten Bereich hinaus ($I < 2I_0$) scheint zwanglos möglich zu sein. Sie würde für die instationäre Stromdichte $i < i_0$ bei dem in Abb. 3 (S. 13) dargestellten Versuch einen Wert von ca. $q = 0,13$ ergeben, der dem Passivschichtabbau entspricht (s. S. 29/30), gegenüber $q = 0,175$ für den vorhergehenden Schichtaufbau bei $i_1 > i_0$. Damit wird verständlich, warum bei diesem Versuch trotz der Gleichheit der Elektrizitätsmengen $(i_1 - i_0)t_1 = -(i_2 - i_0)t_2$ nur ein Teil der Erhöhung $\Delta \epsilon_1$ des stationären Potentials bei $i_1 > i_0$ durch die Stromdichte $i_2 < i_0$ kompensiert wurde.

Es können nun weiterhin Ansätze gemacht werden, um die Änderung der Passivschichtdicke des passiven Eisens beim Fließen irgendeines konstanten, instationären Stromes I zu berechnen. Wenn das in der Zeit t gebildete Schichtmaterial ein mittleres Äquivalentvolumen M/zp besitzt, errechnet sich der Schichtdickenzuwachs (σ = Rauigkeitsfaktor der Elektrodenoberfläche):

$$\sigma \cdot \Delta d = \frac{(I - \bar{I}_K)t M}{fF z\rho} = \frac{I - \bar{I}_K}{I - I_0} \frac{I - I_0}{f} t \frac{M}{Fz\rho}$$

F ist dabei die Faradaysche Zahl und $(I - I_0)t/f = (i - i_0)t$ die

über den stationären Anteil hinausgehende umgesetzte Elektrizitätsmenge, bezogen auf 1 cm^2 geometrischer Elektrodenoberfläche (f).

Der Wert von $q = (I - \bar{I}_K) / (I - I_0) = 1 - (\bar{I}_K - I_0) / (I - I_0)$ ergibt sich aus den Ordinatenhöhen der Kurve in Abb.17 beim jeweils praktizierten Wert von I/I_0 . Die im vorigen Abschnitt aufgezeigte Potentialunabhängigkeit von I_K erlaubt es dabei, diesen Wert für alle möglichen Versuchszeiten t zugrunde zu legen. Weiterhin bleibt ein evtl. zeitlich verzögerter Anstieg von I_K nach dem Umschalten von I_0 auf I ohne fehlerhafte Auswirkung auf den obigen Ansatz; denn der berechnete, auf die Zeit t bezogene Wert von $\bar{I}_K$ trägt der gesamten instationären Korrosion Rechnung, unabhängig davon, ob sie nur während der Zeit t stattfindet oder zeitlich etwas verschoben auftritt (s.S.53).

In Abb.18 (s. folgende Seite) sind die berechneten Schichtdickenänderungen für diejenigen Elektrizitätsmengen dargestellt, die den Parametern der Kurven in Abb.7 (S.26) entsprechen. Zur Umrechnung $(i - i_0)t = (I_0/f)(I - I_0)t/I_0$ wurde $I_0/f = 5,4 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ (s.S.30) zugrundegelegt, und als Äquivalentvolumen des Schichtmaterials wurde dasjenige von Fe_2O_3 eingesetzt.

Die größten dargestellten Schichtdickenänderungen entsprechen Änderungen des stationären Potentials von ca. $\Delta\epsilon = 300 \text{ mV}$. Sie wären bei einem tatsächlichen Rauigkeitsfaktor σ von 2 bis 3 um den Faktor $1/2$ bis $1/3$ zu verkleinern und hätten dann also Werte der Größenordnung $5 \text{ \AA}$. Entsprechend erhöhte Werte hätte die in solchen Schichten herrschende elektrische Feldstärke, die in Abb.18 ebenfalls zunächst auf die geometrische Oberfläche bezogen ist. Zu ihrer Berechnung als $\Delta\epsilon/\sigma\Delta d$ (s.S.10/11) wurden die in Abb.7 (S.26) dargestellten Meßwerte zur Stromdichteabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ verwendet*).

*) Bei der Berechnung der Schichtdicken und Feldstärken liegt die Annahme zugrunde, daß die während der Zeit t an der Elektrode gespeicherte Elektrizitätsmenge $(I - \bar{I}_K)t$ keine Änderung der Ausgangsschicht sowie der Potentialdifferenz an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt bewirkt. Diese Annahme wird noch zu diskutieren sein (s. Schlußabschnitt).

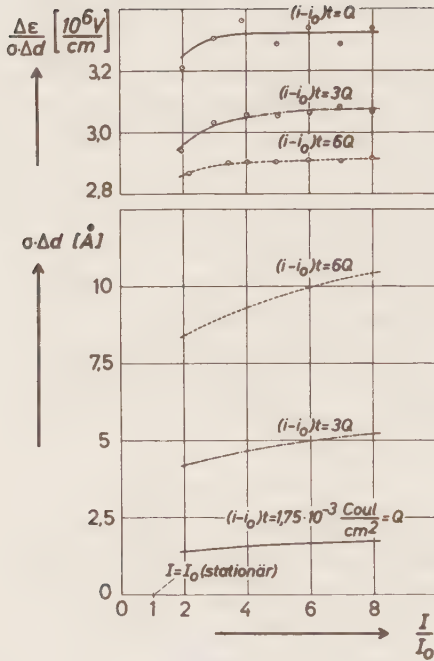


Abb. 18

Die Dicke der beim Umsatz bestimmter Elektrizitätsmengen $(i-i_0)t$ aufgewachsenen Passivschicht (σ = Rauigkeitsfaktor der Elektrodenoberfläche, Δd = wahre Dicke) und das in ihr herrschende, mittlere elektrische Feld $\Delta \epsilon / \sigma \Delta d$ in Abhängigkeit von der Stromdichte (proportional I/I_0) im stationären Zustand

Man erkennt, daß für den kleinsten der Werte $(i-i_0)t$ die Feldstärke bei allen I/I_0 am größten ist; dies entspricht der leichten Krümmung der Kurven in Abb. 9 (S. 28).

Zur Beurteilung der angewandten experimentellen Methoden sind insbesondere die Vereinfachungen zu diskutieren, die bei der Auswertung der durchgeführten Versuche vorgenommen wurden. Im folgenden soll zunächst das bisher vernachlässigte letzte Glied in Gl. (9) (S. 46) abgeschätzt werden. Es stellt unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine kleine Elektrizitätsmenge dQ dar, die von dem Unterschied $dI_{OK} = I'_{OK} - I_{OK}$ der stationären Korrosionsströme bei Versuchsbeginn ($t = 0$) und Versuchsende (t) abhängt, sowie von dem entsprechenden Unterschied $dv_0 = v'_0 - v_0$ der Durchsatzgeschwindigkeiten. Zur Abschätzung von $dQ = (\partial Q / \partial I_{OK})_{v_0} dI_{OK} + (\partial Q / \partial v_0)_{I_{OK}} dv_0$ ist die Kenntnis der partiellen Differentialquotienten in der Nähe von I_{OK} , v_0 erforderlich (s. Fußnote folgende Seite).

$(\partial Q / \partial I_{OK})_{v_0}$ kann für eine Fehlerabschätzung mit dem Ausdruck $\Delta t' R / (3F c_n v_n - I'_{OK})$ identifiziert werden, wobei $3F c_n v_n$ der letzte gemessene Korrosionsstrom vor dem Umschalten auf den Strom $I' = I_0$ ist. $\Delta t' R$ (s.S.51) entspricht bei der praktizierten Berechnungsmethode von R evtl. sogar (sofern die naheliegende Annahme $I'_{K1} \geq I'_{OK}$ gilt) einer Majorante der Fe^{3+} -Menge, die beim Übergang von I_K zu I'_{OK} aus dem Elektrodenraum freigespült wird. Die in Anlehnung an Gl.(13) (S.50) nach $\Delta t' R / (3F c_n v_n - I'_{OK}) = \Delta t' (E'_1 - E'_0) / (E_n - E'_0)$ durchgeführte Berechnung ergab bei den durchgeführten Versuchen im Mittel ca. 45 sec für den partiellen Differentialquotienten $(\partial Q / \partial I_{OK})_{v_0}$. Die Differenz dI_{OK} berechnet sich entsprechend Gl.(11) (S.48) zu:

$$dI_{OK} = I'_{OK} - I_{OK} = 3F \frac{E'_0 - E_0}{\eta} v'_0 + I_{OK} \left\{ \frac{v'_0}{v_0} - 1 \right\}$$

-
- *) Die Gesamtladung der in der Strömungsapparatur (s.Abb.12 S.35) befindlichen Fe^{3+} -Ionen beträgt $Q = 3F \int c_E dm_E$, wobei die Integration über den Meßelektrodenraum durchzuführen ist. Die Fe^{3+} -Konzentration c_E als stationäre Ortsfunktion könnte man unter Zugrundelegung zylindersymmetrischer Verhältnisse aus der Differentialgleichung $(\vec{u} \cdot \text{grad} c_E) - D \Delta c_E = 0$ gewinnen, welche der Ausdruck für die Quellenfreiheit des Feldes $c_E \vec{u} - D \text{grad} c_E$ im Elektrodenraum ist ($\vec{u}$ = axial gerichteter Geschwindigkeitsvektor ($\text{div} \vec{u} = 0$) der laminaren Strömung, D = Diffusionskonstante). Als Randbedingungen kommen $c_E = 0$ an der oberen Grenze des Elektrodenraums in Frage, sowie Gleichheit zwischen der Korrosionsstromdichte und der Radialkomponente von $-3FD \text{grad} c_E$ unmittelbar an der Elektrode ($\vec{u} = 0$). Wegen der Linearität und Homogenität der obigen Differentialgleichung hat man damit Proportionalität von c_E an jedem Ort und entsprechend auch von Q mit I_{OK} zu erwarten; $(\partial Q / \partial I_{OK})_{v_0}$ wird also insbesondere von I_{OK} unabhängig sein.

Die mitunter unsystematisch auftretenden Unterschiede zwischen E_0 und E'_0 ergaben zusammen mit den Unterschieden zwischen v_0 und v'_0 Stromdifferenzen von maximal $\pm 1,5 \mu A$. D.h. die erste Komponente des vernachlässigten dQ beträgt maximal $(\partial Q / \partial I_{oK})_{v_0} dI_{oK} \approx \pm 7 \cdot 10^{-5} \text{ Coul}$. Der Einfluß dieses Wertes auf die in den Versuchen ermittelten $\bar{I}_K$ beträgt weniger als 0,1 %; denn dQ ist korrigierend zu $\int_0^t I_K dt$ zu addieren, einer Elektrizitätsmenge, die bei den durchgeführten Versuchen von der Größenordnung 0,1 Coul war.

$(\partial Q / \partial v_0)_{I_{oK}}$ wurde aus Versuchen abgeschätzt, bei denen unter stationären Verhältnissen (I_0) die Durchsatzgeschwindigkeit zu einem Zeitpunkt t_0 von einem verringerten Wert $v_{\min}$. (ca. 0,025 g/sec) auf v_0 (ca. 0,13 g/sec) umgeschaltet und analog zu Gl.(13)(S.50) eine Elektrizitätsmenge

$$\int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} (3Fcv - I_{oK}) dt = \Delta t (3Fcv_0 - I_{oK})$$

berechnet und durch $v_{\min} - v_0$ dividiert wurde. Das Ergebnis für den partiellen Differentialquotienten $(\partial Q / \partial v_0)_{I_{oK}}$ betrug $-0,045 \text{ Coul sec/g}$. Mit den maximal beobachteten Änderungen von ca. $v'_0 - v_0 = 0,0013 \frac{g}{sec} (1\% \text{ von } v_0)$ ergibt sich dann die zweite Komponente von dQ zu ca. $6 \cdot 10^{-5} \text{ Coul}$, ein Wert, der ebenso wenig wie die erste Komponente eine Rolle spielt. Für das Prinzip der Strömungsmethode ist interessant, daß frühestens bei Verzehnfachung der angeführten Werte dI_{oK} und dv_0 merkbare Verluste dQ in Rechnung zu setzen wären.

Die in Abb.17 (S.56) dargestellten Ergebnisse $(\bar{I}_K - I_0) / (I - I_0)$ der Korrosionsversuche sind mit einer Unsicherheit belastet, die durch den systematischen Fehler des Strommeßinstruments bedingt ist. Dieser Fehler (max. 0,5 %) wirkt sich lediglich auf die Stromdifferenz $I - I_0$ aus, da $\bar{I}_K - I_0$ auf Grund der Berechnung von $\bar{I}_K$ nach Gl.(15) (S.51) bzw. Gl.(11) (S.48) bis auf kleine Korrekturgrößen unabhängig von speziellen Strommessungen ist. Der systematische Fehler von $\bar{I}_K - I_0$ ($\sim 1/\eta$) ist durch einen eventuellen Fehler im Steigungswert η der Eichgeraden für die Kolörimetrie von

ebenfalls ca. 0,5 % bedingt. Man wird also zunächst mit einer Unsicherheit der Meßpunkte in Abb.17 (S.56) von 0,5 bis 1% der jeweiligen Ordinatenhöhe zu rechnen haben. Hinzu kommt ein Fehler, der durch eine eventuelle Abweichung von der Gleichheit $I_{oK} = I_o$ entstanden sein könnte. Auf Grund der Berechnungsmethode für $\bar{I}_K$ kann man entsprechend korrigierte Werte formulieren:

$$\bar{I}_{K, \text{korr.}} = \bar{I}_K + (I_{oK} - I_o) \frac{\bar{v}}{v_o} \quad \text{und damit}$$

$$\frac{\bar{I}_{K, \text{korr.}} - I_o}{I - I_o} = \frac{\bar{I}_K - I_o}{I - I_o} - \frac{(I_o - I_{oK})/I_o}{I/I_o - 1} \frac{\bar{v}}{v_o}$$

Dabei kann $\bar{v}$ (Mittelwert aus $v_1, v_2, \dots$) für eine Fehlerdiskussion mit v_o gleichgesetzt werden. Von den einzelnen Werten $(\bar{I}_K - I_o)/(I - I_o)$ wäre also bei Kenntnis von $\delta = (I_o - I_{oK})/I_o$ ein Korrekturglied $K = \delta/(I/I_o - 1)$ abzuziehen. Nimmt man δ mit 0,01 bis 0,02 an (s.S.44), so ist der Einfluß von K bei hohen Strömen zu vernachlässigen, während etwa bei $I = 2I_o$ $K = \delta$ und bei $I = 0,5 I_o$ $K = -2\delta$ ist. Die Messungen bei diesen Strömen werden also in erster Linie von einem möglichen Fehler betroffen*). Wegen $K = \delta/0$ bei $I/I_o = 1$ müßten darüber hinaus im Falle $\delta > 0$ etwaige Meßergebnisse $(\bar{I}_K - I_o)/(I - I_o)$ bei Strömen I in der Nähe von I_o für $I/I_o > 1$ in asymptotischem Verlauf systematisch nach oben und für $I/I_o < 1$ nach unten streuen. Durch die in Abb.17 (S.56) gezeichnete Aus-

*) Die Tatsache, daß auf Grund der angewandten Methode zur Ermittlung von $\bar{I}_K$ zwei verschiedene Unsicherheitsfaktoren zu berücksichtigen sind, bedeutet eine Komplizierung der Diskussion, nicht aber eine prinzipielle Erhöhung des Gesamtfehlers. Wäre nämlich der Gesamtbetrag von $\bar{I}_K$ kolorimetrisch unter Verwendung einer Blindprobe (s.S.38/39) bestimmt worden, so würde zwar der zuletzt diskutierte Fehler entfallen. Der relative Fehler von η (s.o.) würde sich dann aber voll auf $\bar{I}_K$ und damit in entsprechend erhöhtem Maße auf die Differenz $\bar{I}_K - I_o$ auswirken, so daß in der Nähe von $I = I_o$ wieder eine erhöhte Unsicherheit von $(\bar{I}_K - I_o)/(I - I_o)$ zustande käme.

gleichskurve wird andererseits bei allen Werten I/I_0 der diskutierte Fehler weitgehend eliminiert. Die Kurve basiert nämlich auf Potentialmessungen, für die eine Identität $I_{OK} = I_0$ im Sinne der Korrosionsversuche belanglos ist, sowie auf den Korrosionsmessungen in der Nähe des (hohen) Stroms $I = 8I_0$, bei denen praktisch der diskutierte Fehler ebenfalls keine Rolle spielt (s.o.).

Eine zusätzliche Messung wurde durchgeführt, um zu prüfen, ob die instationären Ströme I noch eine Komponente enthalten, die der Auflösung des passiven Eisens zum Fe^{2+} -Ion entspricht. Die Prüfung auf Fe^{2+} -Ionen in 1n H_2SO_4 erfolgte durch Zusatz von 2g einer 0,5(Gewichts-%)igen 1,10-Phenanthroliniumchlorid-Lösung nach vorhergehender Abstumpfung der Acidität mittels Ammoniumacetat. Die bei Anwesenheit von Fe^{2+} -Ionen durch Komplexbildung rot gefärbte Lösung wurde kolorimetriert, indem die Zeitabhängigkeit der Extinktion aufgenommen und der Extinktionswert zum Zeitpunkt des Reagenzzusatzes durch Extrapolation ermittelt wurde. Dieser Extinktionswert betrug nur ca. 90 % des (nach 1h erreichten) maximalen Wertes; es wurde also nicht die maximale Empfindlichkeit des Verfahrens ausgenutzt. Die Extrapolation war notwendig, da der hohe Fe^{3+} -Überschuß der zu untersuchenden Lösungen sich durch eine mit der Zeit auftretende, rotbraune Eigenfärbung (wahrscheinlich durch Hydrolyseprodukte) störend bemerkbar machte.

Als Eichlösungen dienten einige unter Verwendung von 1n H_2SO_4 hergestellte Verdünnungen einer Lösung, die durch Auflösen von $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 1n H_2SO_4 entstanden war und $3,9 \cdot 10^{-6}$ Mole Fe^{2+} pro g Lösung enthielt. Die Steigung der entsprechenden Eichgeraden wurde zu $\eta = 3,5 \cdot 10^7$ g/Mol bestimmt.

Bei den eigentlichen Versuchen wurde jeweils eine Blindprobe mit vernachlässigbarer Fe^{2+} -Konzentration zugrundegelegt, die bei hoher Durchsatzgeschwindigkeit der Strömungsapparatur (ca. 3,5 g/sec) und beim stationären Strom I_0 (praktisch nur $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$) aufgefangen wurde.

Unter entsprechenden Versuchsbedingungen, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben sind, wurden dann Lösungen bei den Strömen $I = 0,5I_0$; I_0 ; $2I_0$; $5I_0$; $7,1I_0$ und $8,1I_0$ aufge-

fangen, wobei zur Steigerung der Genauigkeit bei den Strömen bis $I = 2I_0$ (lange Versuchszeiten!) mit verringerter Durchsatzgeschwindigkeit gearbeitet wurde (ca. 0,025 g/sec, sonst ca. 0,13 g/sec). Die an den unverdünnten Lösungen festgestellten Extinktionen E streuten um $\pm 0,001$ bis 0,002 Extinktionseinheiten um den Extinktionswert $E_{bl.}$ der Blindprobe. Die Berechnung einer Stromkomponente für den Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, entsprechend $I_{K,Fe^{2+}} = 2Fv(E - E_{bl.})/\eta$, ergibt mit $E - E_{bl.} = 0,002$ bei einer Durchsatzgeschwindigkeit $v = 0,0025$ g/sec $I_{K,Fe^{2+}} = 0,28 \mu A$ und bei $v = 0,13$ g/sec $I_{K,Fe^{2+}} = 1,43 \mu A$. Der prozentuale Anteil dieses durch die Unsicherheit der Prüfmessungen gegebenen, maximal möglichen Stroms am Gesamtstrom beträgt dann (mit $I_0 = 50 \mu A$) für $I = 0,5I_0$ 1,1 % und für $I = I_0$ bzw. $2I_0$ die Hälfte bzw. ein Viertel dieses Wertes; für $I = 5I_0$ kämen 0,6 % in Frage und entsprechend weniger für $I = 7,1I_0$ bzw. $8,1I_0$. Das sind Werte, die die bisher diskutierten Unsicherheiten nicht wesentlich erhöhen.

Schließlich kommen als Fehlerquelle noch Potentialinhomogenitäten an der Elektrode in Frage, die durch den ohmschen Spannungsabfall im Meßelektrodenraum der Strömungsapparatur entstehen. Der zur Gegenelektrode abfließende, anodische Strom wird bei den vorliegenden zylindrischen Verhältnissen näherungsweise linear vom Wert 0 an der Spitze der Meßelektrode auf den Gesamtwert I an der Einkittungsstelle anwachsen. An einer Elektrolytsäule von der Länge l (beginnend an der Einkittungsstelle) und vom Widerstand R ($\sim l$) fällt dann die Spannung ab:

$$U = \int_0^l I \frac{l_E - l}{l_E} dR = \int_0^R I \frac{R_E - R}{R_E} dR = IR - I \frac{R^2}{2R_E}$$

wobei l_E die Länge der Elektrode und R_E ($\sim l_E$) der Widerstand der entsprechenden Elektrolytsäule ist. Der Spannungsabfall auf der Länge l_E wird $U_{ges.} = IR_E/2$. Die Größe des „scheinbaren Widerstandes“ $R_E/2$ wurde mit einer Anordnung gemessen, bei der sich die Kapillare einer zweiten Vergleichselektrode im Auslaufstutzen der Strömungsapparatur befand. Die auftretende Spannungsdifferenz zwischen dieser und der bei den Ver-

suchen verwendeten Vergleichselektrode (s. Abb. 12 S. 35) war dem fließenden Strom proportional (nach Korrektur um die in einem stromlosen Gefäß gemessene, kleine Potentialdifferenz der Elektroden). Der sich so ergebende Widerstand wurde um den rechnerisch abschätzbaren Betrag der kleinen Elektrolytsäule oberhalb der Elektrodeneinkittung korrigiert und führte dann zu Werten für $R_E/2$ von ca. 80Ω , die gut mit den Maßen von Elektroden und Elektrodenraum in Einklang standen.

Das bedeutet, daß bei den maximalen (anodischen) Strömen von ca. $400 \mu A$ ($I = I_0$) das Potential an der Elektrodenspitze um ca. 30 mV niedriger war als an der Einkittungsstelle (für die kleineren Ströme gelten entsprechend kleinere Potentialinhomogenitäten). Bei der im Experiment zutagetretenden Potentialunabhängigkeit des Korrosionsstroms I_K und damit der schichtaufbauenden bzw. -abbauenden Vorgänge in einem gegenüber diesen Inhomogenitäten sehr viel größeren Potentialbereich sollten diese Störungen jedoch zu vernachlässigen sein. Tatsächlich waren die gemessenen Änderungen $\Delta \epsilon$ des stationären Elektrodenpotentials bei den Versuchen mit der Strömungsapparatur bis auf eine Streuung von wenigen mV identisch mit den Potentialänderungen, die sich bei Zugrundelegung der jeweiligen Werte I/I_0 und $(I-I_0)t/I_0$ aus den Kurven in Abb. 9 (S. 28) vorhersagen ließen.

Die Absolutwerte der gemessenen Potentiale waren allerdings um einen gewissen Betrag zu verringern, der sich aus den ermittelten Elektrolytwiderständen ergab. Der Wert von $R_E/2$ wurde dabei nur zu $2/3$ seines Betrages in Rechnung gesetzt, um eine Korrektur auf das mittlere Potential der Elektrode zu erreichen. Die mittlere Spannungszunahme im Elektrolyten- und damit die mittlere Potentialabnahme entlang der Elektrode (ausgehend von der Einkittungsstelle)-beträgt nämlich:

$$\begin{aligned} -\delta \epsilon &= \bar{U} = \frac{1}{l_E} \int_0^{l_E} U dl = \int_0^{R_E} \frac{U}{R_E} dR \\ &= \int_0^{R_E} \left\{ I \frac{R}{R_E} - I \frac{R^2}{2R_E^2} \right\} dR = \frac{IR_E}{2} - \frac{IR_E}{6} = I \frac{2}{3} \frac{R_E}{2} \end{aligned}$$

Zusammen mit dem Spannungsabfall in der Elektrolytsäule oberhalb der Elektrode betrug dann der in Abzug zu bringende Potentialbetrag beim stationären Strom ca. 5 mV . (Auf die oben erwähnte Differenz der stationären Potentiale hat ein solcher Wert keinen Einfluß, da er sich wegen der Gleichheit der stationären Ströme ($I' = I_0$) weghebt.) Die Angabe $\epsilon_h = 1,08$ V für das stationäre Ausgangspotential bei den Korrosionsversuchen (s.S.54/55) beruht auf einer Abrundung des Ergebnisses $\epsilon_h = 400$ mV (Sollspannung des Potentiostaten) + 682 mV (Potential der Hg/Hg₂SO₄/1n H₂SO₄-Bezugselektrode bei T = 25°C gegen die Normalwasserstoffelektrode) - 5 mV = 1077 mV . Mit entsprechenden Korrekturen für die instationären Ströme stimmten die Potential-Zeitabhängigkeiten (s. Abb.16 S.52) bei den durchgeführten Versuchen gut mit den Schreiberkurven überein, die bei analogen Messungen zum vorigen Kapitel aufgezeichnet worden waren.

Die im Meßelektrodenraum entstehende Stromwärme beträgt in der Zeiteinheit

$$N = \int_0^{l_E} \left\{ I \frac{l_E - l}{l_E} \right\}^2 dR = \int_0^{R_E} \left\{ I \frac{R_E - R}{R_E} \right\}^2 dR = \frac{1}{3} I^2 R_E$$

Hinzu kommt ein Glied ähnlicher Größe, das dem Elektrolytwiderstand zwischen der Einkittungsstelle der Meßelektrode und der Gegenelektrode entspricht. Mit den höchsten Strömen von ca. 400 µA ($I = 8I_0$) und einem Widerstand $R_E = 160 \Omega$ wird N also von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-5}$ W sein. Bereits ohne Berücksichtigung der Temperierung ergibt sich damit eine völlig zu vernachlässigende, stationäre Temperaturerhöhung des strömenden Elektrolyten von $\Delta T = N/C \cdot v \approx 4 \cdot 10^{-5}$ Grad ($v = 0,13$ g/sec , spezifische Wärme $C \approx 1$ cal/Grad·g).

I.2.e) Messungen in 0,01n H₂SO₄ + 1n Na₂SO₄

Zur Orientierung über die instationären Vorgänge am passiven Eisen bei höherem p_H-Wert wurden Versuche mit einem aus 0,01n H₂SO₄ + 1n Na₂SO₄ bestehenden Elektrolyten durchgeführt. Da die Korrosion in diesem Elektrolyten bei der glei-

chen Versuchstemperatur von $T = 25^{\circ}\text{C}$ erheblich geringer ist als in $1\text{n H}_2\text{SO}_4$, wurde bei den Versuchen eine Elektrode mit verhältnismäßig großer Oberfläche verwendet. und die Anreicherung der Korrosionsprodukte in einer kleinen Elektrolytmenge abgewartet, die gerade noch für die Durchführung einer Konzentrationsbestimmung ausreichte. Die entsprechend ausgelegte Meßzelle (Jenaer Glas) ist in Abb.19 dargestellt.

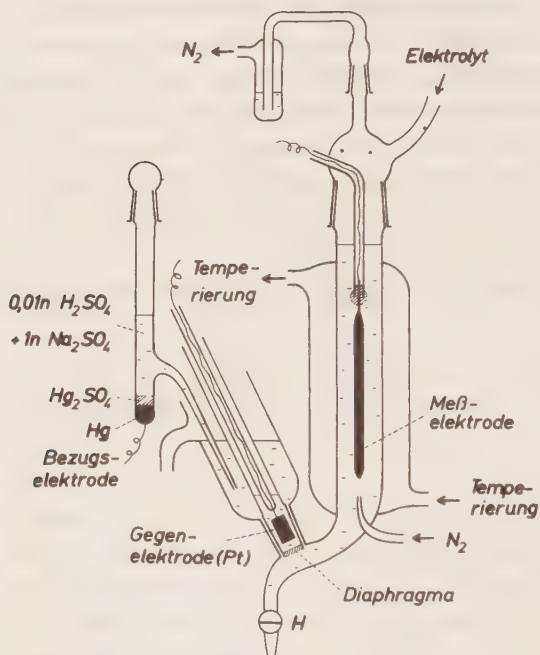


Abb.19

Die elektrochemische Zelle zur Messung der Korrosion des passiven Eisens in $0,01\text{n H}_2\text{SO}_4 + 1\text{n Na}_2\text{SO}_4$

Die Meßelektrode mit einer Länge von ca. 10 cm ist aus einem zylindrischen Eisenstab von 5 mm $\varnothing$ hergestellt. Bei dem Material handelte es sich um vakuumgeschmolzenes und nachträglich weichgeglühtes Reineisen (Vakuumschmelze/Hanau) mit den maximalen Verunreinigungen (%): Mn 0,03 ; Si 0,047 ; C 0,004 . Die Meßelektrode ist in der gleichen Weise vorbehandelt und eingekittet wie die im Abschnitt I.1.a beschriebenen Elektroden (s.S.18/19). Durch den temperierten (Bedingungen wie auf S.18 beschrieben) Meßelektrodenraum perlt Reinststickstoff (N_2), der die Küvette durch einen Wasserabschluß

auf dem die Meßelektrode tragenden Hülsenschliff verläßt. Die Platin-Gegenelektrode befindet sich in dem elektrolytgefüllten Innenraum eines Kernschliffs (NS 14,5), dessen untere Öffnung zur Abtrennung der Gegenelektrode vom Meßelektrodenraum durch ein eingeschmolzenes Tondiaphragma abgeschlossen ist. Der Kernschliff sitzt in einem zum entsprechenden Hülsenschliff ausgearbeiteten Ansatzrohr auf einem Rohrstück, das die Fortsetzung des Meßelektrodenraums bildet.

Das Ansatzrohr erweitert sich oberhalb des Schliffs zu einem Behälter, in dessen Elektrolytinhalt die Bezugselektrode eintaucht. Es ist dies eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode, die mit dem verwendeten Elektrolyten ($0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$) gefüllt ist und ein gemessenes Potential von 660 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode besitzt. Da die Bezugselektrode mit der Meßelektrode nur über den hochohmigen Elektrolytfilm zwischen den Schliffflächen in Kontakt steht, wurde die Zelle im potentiostatischen Betrieb von einem Potentiostaten mit $10^{10} \Omega$ Eingangswiderstand gespeist (Elektronische Werkstätten Göttingen, Wenking Typ TR). Die sonstige Außenschaltung entsprach der im Abschnitt I.1.b beschriebenen Anordnung.

Zur Passivierung wurde die Meßelektrode wie üblich bei vollständig hergestellter potentiostatischer Schaltung langsam in die elektrolytgefüllte Küvette eingetaucht. Die dabei eingestellte Sollspannung entsprach dem bei allen Versuchen praktizierten Ausgangspotential von $\epsilon_n = 0,9 \text{ V}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode. Für einen Korrosionsversuch wurde bei potentiostatisch eingestellten, stationären Verhältnissen zunächst eine größere Menge thermostatierten und mit Stickstoff vorgespülten Elektrolyts unter hoher Durchsatzgeschwindigkeit durch die Küvette geleitet. Der durch ein Ansatzrohr (s. Abb. 19) an dem die Meßelektrode tragenden Schliff einströmende Elektrolyt wurde wechselweise durch Öffnen des Hahnes H (Teflonküken) abgelassen, oder er strömte an dem etwas angehobenen Schliff mit der Gegenelektrode vorbei und floss durch einen Überlauf am Behälter für die Bezugselektrode ab, so daß auch an dem strömungsungünstigen Schliffansatz für einen reinen Ausgangselektrolyten gesorgt war. Der letzte Teil des durchgesetzten Elektrolyten wurde am Auslaufstutzen der Küvette aufgefangen und neben einem Teil des ursprüngli-

chen Elektrolytvorrats als Blindprobe bei der späteren Konzentrationsbestimmung der Korrosionsprodukte verwendet. Infolge der sehr geringen Korrosion im stationären Zustand konnte bei keinem Versuch ein Konzentrationsunterschied zwischen den verschiedenen Blindproben festgestellt werden.

Nach beendeter Reinigungsspülung wurde gleichzeitig mit dem Schließen des Hahnes H für eine bestimmte Laufzeit t galvanostatisch eine instationäre Stromdichte i vorgegeben. Am Ende dieser Laufzeit wurde der Strom abgeschaltet, der Hahn H geöffnet und der ausströmende Elektrolyt aufgefangen. (Nach Wiederauffüllung der Küvette wurde die Zelle meist sofort auf potentiostatischen Betrieb zur erneuten Einregelung eines stationären Ausgangszustandes zurückgeschaltet). Da die Zeit für das Ablassen des Elektrolyten klein gegenüber t war und da außerdem die Korrosion im stromlosen Zustand noch kleiner als im stationären Zustand ist und somit gegenüber der vorhergehenden vergleichsweise hohen, instationären Korrosion zu vernachlässigen war, konnten die Korrosionsprodukte im Elektrolyten ausschließlich dem instationären Vorgang während der Zeit t zugeordnet werden. Die entsprechende, mittlere Korrosionsstromdichte war zu berechnen als:

$$\bar{i}_K = zF(c - c_{bl.}) \frac{m_0}{tf} \quad (16)$$

Wie weiter unten gezeigt wird, waren als Korrosionsprodukte lediglich Fe^{3+} -Ionen nachzuweisen, so daß $z = 3$ gilt. F ist die Faradaysche Zahl, c bzw. $c_{bl.}$ die Fe^{3+} -Konzentration der aufgefangenen Meßlösung bzw. der Blindproben (gemessen in Mol/g - s.S.41), $m_0(g)$ die in der Küvette enthaltene Elektrolytmenge und f die Elektrodenoberfläche. Die Füllmenge m_0 (ca.25 g), die durch eine Markierung für den Elektrolytspiegel am Meßelektrodenrohr definiert war, wurde in einer Reihe von Vorversuchen anhand der getrockneten Küvette bestimmt.

Von der aufgefangenen Meßlösung wurden 20 g nach Zusatz von KSCN in der gleichen Weise kolorimetriert (Extinktion E), wie die Fe^{3+} -Lösungen bei den Korrosionsversuchen in 1n H_2SO_4 (s. Abschnitt I.2.b). Lediglich wurde der KSCN-Zusatz verdoppelt (6g 5m KSCN), da der Na_2SO_4 -Gehalt der Lösungen die Eisenrhodanidfärbung beeinträchtigte. Mit der genauso ermit-

telten Extinktion $E_{bl.}$ (Mittelwert der Blindproben) ergab sich dann wegen der Gleichartigkeit der eingesetzten Plan-glasküvetten (s.S.42) auf Grund von Gl.(8) (S.38) $c - c_{bl.} = (E - E_{bl.})/\epsilon l$. Der Wert $\eta = \epsilon l$ wurde durch Eichversuche be-stimmt, bei denen von einer schon früher verwendeten Fe^{3+} -Lösung bekannter Konzentration (s.S.41) auf der Basis von 1n H_2SO_4 ausgegangen wurde. Aus dieser wurde durch genau be-stimmten Zusatz von Na_2SO_4 und H_2O zunächst eine Lösung be-kannter Fe^{3+} -Konzentration auf der Basis von 0,01n H_2SO_4 + 1n Na_2SO_4 hergestellt und daraus durch definierte Verdünnung mit reinem Elektrolyt die jeweilige Eichlösung. Die gemesse-nen Extinktionen waren wie bei den entsprechenden Messungen in 1n H_2SO_4 (s. Abschnitt I.2.b) linear von der Fe^{3+} -Konzen-tration der Eichlösung abhängig. Die Steigung der Eichkurve ergab sich zu $\eta = 3,97 \cdot 10^7$ g/Mol.

Abb.20 (s. folgende Seite) zeigt in zwei verschiedenen Darstellungsarten die Ergebnisse der durchgeführten Korro-sionsversuche. Die Stromdichten i und $\bar{I}_K$ beziehen sich auf die geometrische Oberfläche der jeweiligen Meßelektrode. Ein Bezug der gemessenen Ströme auf den jeweiligen stationären Wert I_0 (I/I_0 proportional i) wie bei den Messungen in 1n H_2SO_4 hätte wegen der prozentual sehr viel größeren Unter-schiede zwischen den (sehr kleinen) Werten von I_0 zu einer stärkeren Streuung der Meßpunkte geführt und schien daher nicht sinnvoll zu sein. Der Mittelwert der stationären Strom-dichten für alle durchgeführten Versuche (Gesamtzahl 45, einschließlich derjenigen zur Messung der stationären Korro-sion) betrug $i_0 = 0,048 \mu A/cm^2$ (bezogen auf die geometrischen Elektrodenoberflächen).

Die Abhängigkeiten ähneln qualitativ denjenigen, die aus den Korrosionsmessungen in 1n H_2SO_4 erhalten wurden (s.Abb.15 S.51). Entsprechend den im Verhältnis zum stationären Wert sehr viel höheren instationären Strömen bilden jedoch die für den Schichtaufbau in Frage kommenden Stromdichtekomponenten $i - \bar{I}_K$ im allgemeinen einen höheren Anteil an der Gesamtstrom-dichte i .

Die der Mittelwertbildung ($\bar{I}_K$ nach Gl.(16) S.68) zugrunde liegende Laufzeit t der instationären Ströme wurde im allge-meinen bis zum Anstieg des Elektrodenpotentials auf ca. ϵ_{H^+}

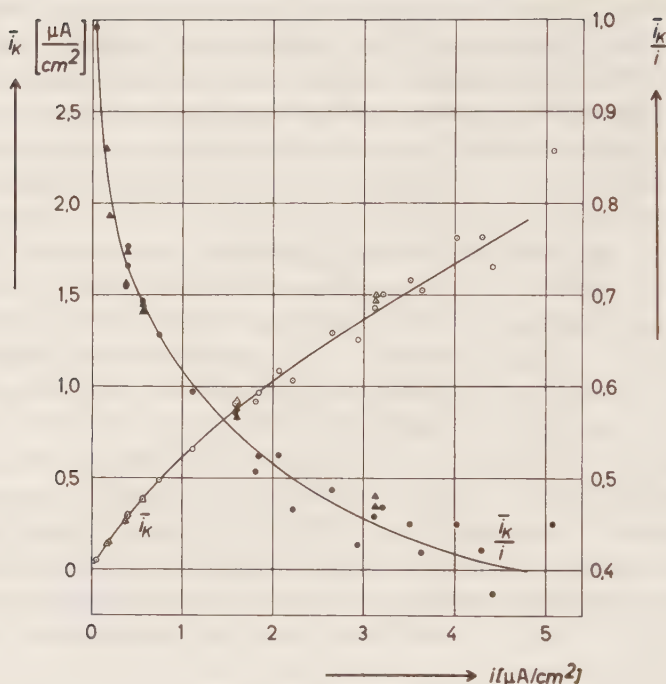


Abb.20 Die Korrosionsstromdichte $\bar{i}_K$ des passiven Eisens in $0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($T = 25^\circ\text{C}$) und ihr Anteil ($\bar{i}_K/i$) am Gesamtstrom in Abhängigkeit von der Gesamtstromdichte i

1,4 V ausgedehnt. Mit zunehmender Stromdichte i wurde diese Zeit kürzer und entsprechend die im Elektrolyten angereicherte Fe^{3+} -Menge kleiner. Dadurch erklärt sich die stärker werdende Streuung der Meßpunkte bei den höheren Stromdichten.

Zur Orientierung über den zeitlichen Verlauf der Korrosionsstromdichte i_K wurden Messungen bei verkürzter Laufzeit des instationären Stroms angestellt. Die entsprechenden Meßpunkte sind in Abb.20 durch dreieckige Umrahmung (bzw. ausgefüllte Dreiecke) hervorgehoben. Sofern die maximale Laufzeit t durch Messungen bei der betreffenden Stromdichte bekannt war (s. runde Punkte), betrug die verkürzte Laufzeit $t/2$. Die

zugehörigen Werte von $\bar{I}_K$ weichen von den bei maximaler Laufzeit erhaltenen Werten lediglich um Beträge ab, die von der Größenordnung der gegenseitigen Streuung der Meßpunkte sind. Bei der praktizierten Meßgenauigkeit und zeitlichen Auflösung ist also kein Unterschied der Korrosionsstromdichte während verschiedener Zeitperioden des instationären Vorgangs festzustellen. Damit liegen die Verhältnisse offenbar ähnlich wie bei der instationären Korrosion in 1n H_2SO_4 , für die bei konstanter Gesamtstromdichte eine zeit- und damit potential-unabhängige Korrosionsstromdichte gefunden wurde (s. Abb.16 S.52).

Der Meßpunkt in Abb.20 beim Mittelwert $i_o = 0,048 \mu A/cm^2$ der stationären Stromdichten gibt das gemittelte Ergebnis einer Reihe von Korrosionsmessungen bei potentiostatisch eingestellten stationären Verhältnissen wieder. Die Laufzeit t der stationären Ströme wurde stets über mehrere Stunden ausgedehnt, um eine gut zu bestimmende Fe^{3+} -Konzentration im Elektrolyten zu erzielen. Aus den Extinktionsergebnissen berechneten sich nach Gl.(16)(S.68) stationäre Korrosionsstromdichten i_{oK} , die bis zu 5% von der jeweiligen Gesamtstromdichte abwichen. Die Unsicherheit des in Abb.20 eingetragenen mittleren Wertes i_{oK}/i_o ist von der Größenordnung 3 bis 5%, bedingt durch die mittlere Streuung der Einzelergebnisse sowie die Fehler des Strommeßinstrumentes und des Eichfaktors η für die Kolorimetrie. Die Verhältnisse liegen damit wieder ähnlich wie bei der stationären Korrosion in 1n H_2SO_4 , für die sich im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit der Gesamtstrom ebenfalls als reiner Korrosionsstrom für den Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$ ergab.

Fe^{2+} -Ionen als Korrosionsprodukte konnten weder im stationären noch im instationären Zustand nachgewiesen werden. Die Prüfung wurde durch Kolorimetrie (wie auf S.62 beschrieben) des mit 1,10-Phenanthroliniumchlorid-Lösung versetzten Elektrolyten und Vergleich mit den entsprechend behandelten Blindproben durchgeführt. Der in Vorversuchen ermittelte Eichfaktor des kolorimetrischen Verfahrens in 0,01n H_2SO_4 + 1n Na_2SO_4 betrug $\eta = 4,7 \cdot 10^7$ g/Mol Fe^{2+} . Ein maximaler Anteil des Vorgangs $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ am Gesamtstrom I ergibt sich aus der üblichen kolorimetrischen Unsicherheit von

$\pm 0,001$ bis $0,002$ Extinktionseinheiten zu $I_{K,Fe^{2+}}/I < 1\%$ (für alle Stromdichten).

Neben den beschriebenen Korrosionsmessungen wurde versucht, Potentialmessungen der Art durchzuführen, wie sie für $1n$ H_2SO_4 im Abschnitt I.1.c beschrieben sind. Der zeitliche Potentialverlauf beim galvanostatischen Arbeiten in $0,01n$ $H_2SO_4 + 1n$ Na_2SO_4 war den dort dargestellten Kurven qualitativ ähnlich, jedoch waren die quantitativen Verhältnisse schlecht reproduzierbar. Wegen der stark streuenden Versuchsergebnisse konnte insbesondere nicht wie bei den Versuchen in $1n$ H_2SO_4 ein klarer Zusammenhang zwischen der Stromdichteabhängigkeit des Korrosionsstroms und den Änderungen des stationären Potentials durch eine zwischenzeitlich vorgegebene, instationäre Stromdichte nachgewiesen werden. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Potentialverhältnisse hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß sich bei den sehr kleinen stationären Strömen praktisch kein echter stationärer Zustand einstellt. Die hinlänglich reproduzierbaren Korrosionsverhältnisse stehen nicht im Widerspruch zu dieser Vorstellung, denn wegen ihrer weitgehenden Potentialunabhängigkeit wird die Korrosion in erster Linie von der momentanen Stromdichte und nicht von dem mehr oder weniger instationären Ausgangspotential bestimmt.

Abb.21 (s. folgende Seite) zeigt zur Orientierung die Ergebnisse von einigen Versuchen mit instationären Stromdichten, wie sie auch bei den Korrosionsversuchen wiederholt praktiziert wurden. Die entsprechenden Ströme wurden durch Umschalten von potentiostatisch eingestellten Ausgangsverhältnissen auf galvanostatischen Betrieb vorgegeben und nach beendeter Laufzeit auf einen Wert zurückgeschaltet, der dem (stationären) Ausgangsstrom entsprach.

Mit den Werten i und $\bar{i}_K(i)$ (s. Abb.20 S.70) für die drei instationären Stromdichten lassen sich die während der jeweiligen Laufzeit t aufgewachsenen Schichtdicken (bezogen auf die geometrische Elektrodenoberfläche) berechnen nach:

$$\Delta d = (i - \bar{i}_K) t \frac{M}{zF\rho} \quad (17)$$

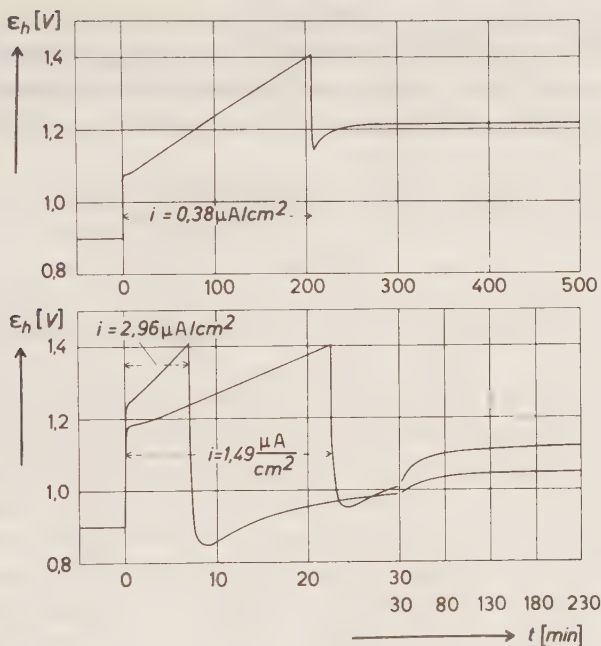


Abb.21 Der zeitliche Verlauf des Potentials ϵ_h einer passiven Eisenelektrode in $0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($T = 25^\circ\text{C}$) bei drei galvanostatischen Versuchen mit verschiedenen Stromdichten i während der instationären Periode

Mit dem Äquivalentvolumen M/zp von Fe_2O_3 (angenommenes Material der Passivschicht) ergibt sich daraus für die Schichtdickenänderungen Δd bei den dargestellten Versuchen $6,6 \text{ \AA}$ ($i = 0,38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ; $4,7 \text{ \AA}$ ($i = 1,49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) und $3,5 \text{ \AA}$ ($i = 2,96 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) . Die Berechnungen beruhen auf der Annahme, daß die an der Elektrode gespeicherten Elektrizitätsmengen $(i - \bar{i}_K)t$ keine Änderungen in der Ausgangsschicht hinterlassen (s. Schlußabschnitt). Nimmt man weiter an, daß die aufgetretenen Änderungen $\Delta \epsilon$ des stationären Potentials gerade dem elektrischen Feld in der neu gebildeten Passivschicht entsprechen, so ergeben sich (in der obigen Reihenfolge) Feld-

stärken $\Delta\epsilon/\Delta d = 4,8 \cdot 10^6$ V/cm ; $4,7 \cdot 10^6$ V/cm und $4,2 \cdot 10^6$ V/cm . Die Werte sind trotz der geringen stationären Stromdichten in $0,01n$ H_2SO_4 + $1n$ Na_2SO_4 von der gleichen Größenordnung, wie sie bei den Versuchen in $1n$ H_2SO_4 festgestellt wurden (s. Abb. 18 S. 58). Eine qualitative Erklärungsmöglichkeit hierfür ist im Schlußabschnitt der Arbeit aufgeführt.

T e i l I I

Polarisationsoptische (ellipsometrische) Untersuchungen
am Eisen unter definierten elektrochemischen Bedingungen

1. Kapitel: Die methodischen Hilfsmittel zur Ermittlung einer dünnen Oberflächenschicht auf massivem Metall (Im- mersionssystem)

II.1.a) Häufig verwendete formale Hilfsmittel

In diesem Teil der Arbeit sind Methoden und Experimente dargestellt zur ellipsometrischen Erfassung der Passivschicht des Eisens unter elektrochemischen Bedingungen, wie sie den Messungen zum Teil I zugrunde lagen. Das auf Drude ²¹⁾ zurückgehende optische Verfahren basiert auf der Messung der Änderung, die der Polarisationszustand eines Lichtstrahls bei Reflexion an der zu untersuchenden Metalloberfläche erfährt. Das Zahlenpaar (Q, Δ) , das als Maß für diese Änderung ermittelt werden kann, ist nach der elektromagnetischen Lichttheorie stark von einer evtl. vorhandenen Oberflächenschicht abhängig, so daß auch bei extrem dünnen Schichten Rückschlüsse auf Schichtdicke und Brechungsindex des Schichtmaterials möglich sind. Im folgenden sind die formalen Hilfsmittel für die Beschreibung und Messung von Q und Δ dargestellt.

Die verschiedenen Zustände elliptischer Polarisation einer transversalen Vektorwelle lassen sich nach Poincaré ²⁹⁾ den Punkten auf der Oberfläche der Einheitskugel zuordnen. Die Großkreishöhe eines Punktes über dem Äquator (Breite) beträgt dabei $2 \operatorname{Arctg}(b/a)$, wenn b die kleine und a die große Achse der Schwingungsellipse ist, während die Länge des Punktes gleich dem doppelten Azimut der großen Ellipsenachse in der Transversalebene der Welle ist. Beim Überschreiten des Äquators soll sich der Umlaufssinn des Wellenvektors ändern. Damit bedeuten z.B. die Punkte auf dem Äquator Zustände linearer Polarisation, während die Polpunkte rechts- bzw. linkszirkular polarisierten Wellen entsprechen.

Die Kugeldarstellung von Polarisationszuständen nach Poincaré vereinfacht die für die Praxis notwendigen Rechnungen, Abschätzungen und Überlegungen beträchtlich, da sie es auf leichte Weise erlaubt, für jede nur mögliche Aufspaltung einer Welle die relativen Intensitäten und das Phasenverhältnis der beiden Teilwellen zu ermitteln. In Abb.22 ist der hauptsächlich interessierende Spezialfall der Zerlegung elliptisch polarisierter Wellen in linear polarisierte Komponenten dargestellt. Die Punkte W bzw. W' sollen den Zuständen elliptischer Polarisation des einfallenden bzw. reflektierten Lichtstrahls bei einem Reflexionsvorgang entsprechen, während die Punkte s und p bzw. x und y lineare Schwingungen bedeuten, die einen Winkel von 90° einschließen (entsprechend $2 \cdot 90^\circ = 180^\circ$ Längendifferenz auf dem Äquatorkreis).

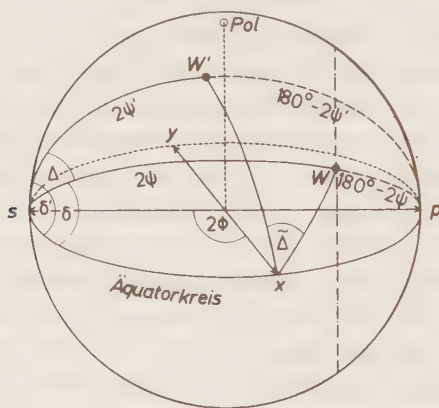


Abb.22 Kugeldarstellung nach Poincaré: Die Aufspaltung zweier elliptisch polarisierter Wellen (W und W') in ein Paar senkrecht zueinander schwingender, linear polarisierter Komponenten (s und p). Der Übergang zu einem zweiten möglichen Komponentenpaar (x und y) entspricht der Drehung eines orthogonalen Koordinatensystems in der Transversalebene der Welle um den Winkel Φ .

Die Buchstaben s und p sollen bereits auf das bei der Be-

handlung von optischen Grenzflächenproblemen gebräuchliche Koordinatensystem hindeuten, das durch einen Vektor senkrecht und einen Vektor parallel zur Einfallsebene aufgespannt wird. Schreibt man die entsprechenden Komponenten z.B. des elektrischen Feldstärkevektors $\vec{E}$ der einfallenden Welle

$$E_s = a_s \cos(\tau + \delta_s)$$

$$\text{und} \quad E_p = a_p \cos(\tau + \delta_p) ,$$

so beträgt $q =_{\text{def.}} a_p/a_s = |\operatorname{tg} \psi|$, denn nach dem Poincaré'schen Theorem betragen die relativen Intensitäten $\sin^2 \psi$ ($\sim a_p^2$) für die p-Komponente und $\sin^2(90^\circ - \psi) = \cos^2 \psi$ ($\sim a_s^2$) für die s-Komponente. Dabei sind ψ bzw. $90^\circ - \psi$ die halben Großkreisbögen zwischen W und s bzw. W und p. Die Phasendifferenz $\delta =_{\text{def.}} \delta_p - \delta_s$ zwischen E_p und E_s entspricht dem Winkel zwischen dem Großkreis durch W und s und dem Äquatorkreis.

Variiert man bei konstantem ψ ($q = \text{const.}$) die Phasendifferenz δ zwischen 0 und π bzw. 0 und $-\pi$ (W bewegt sich dann auf einem Kleinkreis, der als strichpunktierte Linie in Abb.22 dargestellt ist), so ergeben sich eine Reihe von Schwingungsellipsen des Wellenvektors in einem gleichbleibenden, umschreibenden Rechteck. In Abb.23 (s. folgende Seite) sind einige dieser Ellipsen dargestellt. Der jeweils durch eine Pfeilspitze angedeutete Umlaufssinn des Wellenvektors gilt für Zunahme des Phasenwinkels τ . Die Ellipsen, deren zugeordnete Werte von δ sich nur im Vorzeichen unterscheiden, sind kongruent, werden aber in verschiedenem Sinne durchlaufen.

Beschreibt man den Polarisationszustand des reflektierten Lichtstrahls (s. Abb.22) durch $q' =_{\text{def.}} a'_p/a'_s = |\operatorname{tg} \psi'|$ und $\delta' =_{\text{def.}} \delta'_p - \delta'_s$, so erhält man durch Definition die bereits erwähnten Größen:

$$Q = q'/q \quad \text{und} \quad \Delta = \delta' - \delta \quad (18)$$

Entsprechend diesen Gleichungen erfolgt die experimentelle Bestimmung von Q und Δ im Prinzip durch Messung der Polari-

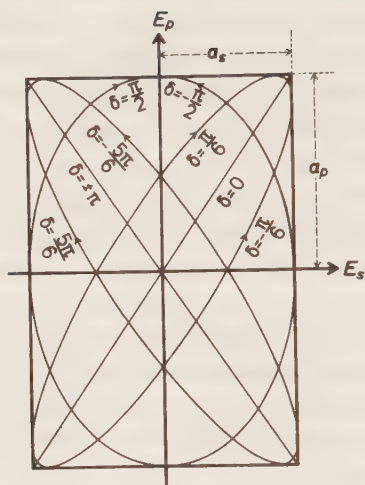


Abb.23

Die Schwingungsellipsen einer transversalen Vektorwelle, die sich aus zwei senkrecht aufeinanderstehenden, linear polarisierten Komponenten E_s und E_p mit den konstanten Amplituden a_s und a_p bei verschiedenen Phasendifferenzen $\delta = \delta_p - \delta_s$ zusammensetzt.

sationszustände von einfallendem und reflektiertem Strahl.

Die Berechnung von Q und Δ andererseits erfolgt mit Hilfe der komplexen Reflexionskoeffizienten, die von der elektromagnetischen Lichttheorie primär geliefert werden (s. Abschnitt II.1.c):

$$r_s = \frac{a'_s}{a_s} e^{i(\delta'_s - \delta_s)} \quad ; \quad r_p = \frac{a'_p}{a_p} e^{i(\delta'_p - \delta_p)} \quad (19)$$

Der Zusammenhang ergibt sich im Komplexen wie folgt:

$$\begin{aligned} Q e^{i\Delta} &= \frac{q'}{q} e^{i(\delta' - \delta)} = \frac{a'_p/a'_s}{a_p/a_s} e^{i[(\delta'_p - \delta'_s) - (\delta_p - \delta_s)]} \\ &= \frac{a'_p/a_p}{a'_s/a_s} e^{i[(\delta'_p - \delta_p) - (\delta'_s - \delta_s)]} = \frac{r_p}{r_s} \end{aligned} \quad (20)$$

Für eine reine oder auch für eine mit einer dünnen Schicht bedeckte Metalloberfläche ist im allgemeinen $|r_p| < |r_s|$; d.h. die parallel zur Einfallsebene schwingende Wellenkomponente wird schwächer reflektiert als die senkrecht zur Ein-

fallsebene schwingende. Daher gilt $Q = |\operatorname{tg}\psi'| / |\operatorname{tg}\psi| < 1$ entsprechend der in Abb.22 (S.76) angedeuteten unterschiedlichen Länge der Großkreisbögen s, W' und s, W . Für Δ ergibt sich aus den im Abschnitt II.1.c angegebenen Formeln bei senkrechter Inzidenz ein Wert π , der mit steigendem Einfallswinkel monoton bis auf den Wert 0 (streifende Inzidenz) abnimmt.

Die Reflexionskoeffizienten- und damit Q und Δ -sind nur von den Eigenschaften der reflektierenden Oberfläche und vom Einfallswinkel abhängig. Dies gilt in dem oben erklärten Koordinatensystem, da die entsprechenden, senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisierten Lichtkomponenten unabhängig voneinander reflektiert werden. In jedem anderen Koordinatensystem wären die Reflexionskoeffizienten und damit Q und Δ außerdem noch vom Polarisationszustand des einfallenden Lichtstrahls abhängig, wie etwa anhand des Winkels $\tilde{\Delta}$ in Abb.22 (S.76) überlegt werden kann, welcher die Transformierte von Δ bei Drehung des Koordinatensystems darstellt. Bei einer Verschiebung des Punktes W auf der Oberfläche der Poincaréschen Kugel (Änderung des Polarisationszustandes des einfallenden Strahls) ist eine entsprechende Verschiebung des Punktes W' festgelegt durch die Forderung nach konstanten Werten $\Delta = \delta' - \delta$ und $Q = |\operatorname{tg}\psi'| / |\operatorname{tg}\psi|$. Damit ist auch das neue $\tilde{\Delta}$ festgelegt, und eine zusätzliche Forderung $\tilde{\Delta} = \text{const.}$ stellt eine Bestimmungsgleichung für die Polarisationsänderung des einfallenden Strahls dar, so daß die Konstanz von $\tilde{\Delta}$ bei einer allgemeinen Polarisationsänderung nicht mehr gegeben ist.

Diese Tatsache ist von Wichtigkeit für die Polarisations-eigenschaften von Systemen, die sich aus mehreren lichtbrechenden, bzw. -reflektierenden Oberflächen zusammensetzen. Beschreibt man den Polarisationszustand des auf der k -ten Oberfläche einfallenden Lichtstrahls durch q_k, δ_k , so ist bei insgesamt K Flächen:

$$Q_{\text{gesamt}} =_{\text{def.}} \frac{q_{K+1}}{q_1} = \frac{q_2}{q_1} \frac{q_3}{q_2} \dots \frac{q_{K+1}}{q_K} = Q_1 Q_2 \dots Q_K$$

und:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{gesamt}} &= \text{def. } \delta_{K+1} - \delta_1 = (\delta_2 - \delta_1) + (\delta_3 - \delta_2) + \dots \\ &+ (\delta_{K+1} - \delta_K) = \Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_K \quad (21)\end{aligned}$$

Die Q_k und Δ_k und damit Q_{gesamt} und Δ_{gesamt} sind nur dann vom Polarisationszustand (q_1, δ_1) des einfallenden Strahls unabhängig, wenn sich für den k-ten Strahl jeweils ein Koordinatensystem zugrunde legen läßt, dessen Achsen senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene sowohl der k-ten als auch der (k-1)-ten Oberfläche stehen. Bei einem windschiefen Strahlverlauf z.B. ist dies nicht zu erreichen.

Die Einführung von Größen Q und Δ auf Grund der Definition (18) (S.77) ist weiterhin auch zur Beschreibung der Polarisations-eigenschaften parallel zur optischen Achse ausgeschnittener, doppelbrechender Kristallplatten sinnvoll, wie sie in der ellipsometrischen Anordnung verwendet wurden (q' und δ' gelten jetzt für einen durchgetretenen Strahl). Bei senkrechter Durchstrahlung einer solchen Platte ist ein ausgezeichnetes Koordinatensystem, in welchem Q und Δ vom Polarisationszustand des einfallenden Strahls unabhängig sind, gegeben durch zwei Vektoren in der Transversalebene des Lichtstrahls, von denen einer parallel und einer senkrecht zur optischen Achse des Kristalls steht.

Für nicht absorbierendes Kristallmaterial liegen die den Wellen vor bzw. hinter der Platte entsprechenden Punkte W bzw. W' der Poincaréschen Kugel auf einem Kleinkreis um denjenigen Punkt des Äquatorkreises, welcher dem Azimut der Kristallachse entspricht. Dies bedeutet $\psi' = \psi$ (wenn der Punkt s in Abb.22 (S.76) die Kristallachse repräsentiert) und damit $Q = |\tan \psi'| / |\tan \psi| = 1$ als Ausdruck des durch den Kristall nicht veränderten Amplitudenverhältnisses der senkrecht und der parallel zur optischen Achse schwingenden Wellenkomponente. (Wegen des außerordentlich geringen Unterschieds der beiden Brechungsindizes sind die Reflexionsverluste für beide Komponenten praktisch gleich.)

Die Identität $Q = 1$ ist nur in dem ausgezeichneten Koordinatensystem erfüllt, da andernfalls Q vom Polarisationszustand des einfallenden Lichtstrahls abhängig ist (s. die oben durchgeführte Überlegung). Entsprechende Unabhängigkeit gilt für die Phasenverschiebung Δ (s. Abb.22 S.76), die durch Dop-

pelbrechung zwischen der senkrecht und der parallel zur Kristallachse schwingenden Wellenkomponente entsteht. Die Kristallachse (oder bei entsprechend anderer Vorzeichenvereinbarung für Δ auch die Senkrechte auf ihr) ist demnach als Analogon zu dem bei einem Reflexionsvorgang ausgezeichneten Vektor senkrecht auf der Einfallsebene anzusehen.

II.1.b) Die Auslegung und Handhabung der experimentellen Hilfsmittel

Von den vier Polarisationsgrößen q, δ (einfallender Strahl) und q', δ' (reflektierter Strahl), die zur Ermittlung der Polarisations-eigenschaften (Q, Δ) einer reflektierenden Oberfläche entsprechend den Gleichungen (18)(S.77) bekannt sein müssen, können stets zwei festgehalten werden, während die Messung der zwei verbleibenden zu den gesuchten Werten Q und Δ führt. Drude ³⁰⁾ arbeitete zunächst mit einem durch $q = 1$ und $\delta = 0$ festgelegten Polarisationszustand des einfallenden Strahls (lineare Polarisation mit einem Winkel von 45° zwischen Schwingungsebene und Einfallsebene), während Autoren wie Tronstad ³¹⁾, Emberson ³²⁾, Winterbottom ³³⁾ und Kent ³⁴⁾ bereits die Festlegung bestimmter Eigenschaften des reflektierten Strahls vorzogen (lineare bzw. zirkuläre Polarisation). Die Apparatur für die Messungen zu dieser Arbeit war so ausgelegt, daß ausschließlich der Polarisationszustand des einfallenden Strahls verändert wurde. Die völlige Festlegung von q' und δ' geschah durch Abgleich der Gesichtsfeldhälften einer doppelbrechenden und einer drehenden Halbschattenplatte, die nacheinander in den Strahlengang gebracht wurden. Diese Festlegung hat den Vorteil, daß optische Systeme in den reflektierten Strahl eingebaut werden können, deren Polarisations-eigenschaften beliebig verwickelt sein können. Insbesondere ist es belanglos, ob eine Abhängigkeit vom Polarisationszustand des (reflektierten) Strahls besteht (s.S.79), da nur ein festes Wertepaar (q', δ') praktiziert wird.

Abb.24 (s. folgende Seite) zeigt die Anordnung der optischen Elemente, die zur Messung von Q und Δ verwendet wurden. Das parallelogrammförmige Prisma im reflektierten Strahl er-

möglichte die einfache Herstellung einer Küvette für die unter elektrochemischen Bedingungen durchgeführten Oberflächenuntersuchungen am passiven Eisen (Immersionssystem).

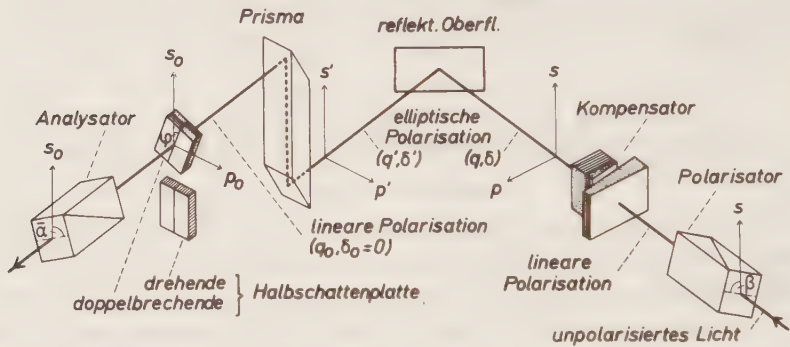


Abb.24 Die ellipsometrische Versuchsanordnung (schematisch in Perspektive). Die s bzw. p sind Richtungen senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene, während β , φ und $\bar{\alpha}$ die Azimutwinkel der Achsen von Polarisator (Schwingungsebene), doppelbrechender Halbschattenplatte (optische Achse) und Analysator (Senkrechte auf der Schwingungsebene) in der Transversalebene (s - p -Ebene) der Lichtwellen darstellen.

Die korrekten Werte von q und δ für den Polarisationszustand des einfallenden Strahls, die notwendig sind zur Herbeiführung des vorgeschriebenen Polarisationszustandes (q', δ') hinter der reflektierenden Oberfläche mit ihren zu ermittelnden Polarisations-eigenschaften (Q, Δ) (s. Gl.n. (18) S.77), berechnen sich aus dem entsprechend eingestellten Winkel β zwischen Polarisatorachse und s -Richtung sowie der Phasenverschiebung Δ_K , die der Kompensator durch Doppelbrechung zwischen der senkrecht und der parallel zu seiner optischen Achse schwingenden Komponente des elektrischen Lichtvektors erzeugt. Da der Kompensator (s. Abschnitt II.2.a) eine Variation von Δ_K zwischen $-\pi$ und π zuließ, konnte auf die zusätzliche Variation seines Azimuts verzichtet werden. Bei der

in den Versuchen praktizierten Justierung der Kompensatorachse parallel zur s-Richtung (s. Abb. 24) ist Δ_K unabhängig von β (Polarisationszustand des in den Kompensator eintretenden Strahls - s. S. 80), und es gilt $\delta = \Delta_K$ für $0 < \beta < \pi/2$ bzw. $\delta = \Delta_K \pm \pi$ für $-\pi/2 < \beta < 0$ (s. Abb. 23 S. 78) sowie generell $q (= a_p/a_s) = |\operatorname{tg} \beta|$. Neben einer besonders einfachen Berechnung von q und δ aus den ellipsometrischen Einstellungen (β, Δ_K) ermöglichte die (durch die spezielle Kompensatorjustierung erreichte) Gültigkeit dieser einfachen Relationen die unabhängige Herbeiführung der zu fordernden Einzelwerte q und δ . Das verwendete Halbschattensystem (s. w. u.) konnte durch lediglich zwei Einstellungen ohne nachfolgende Korrektureinstellungen abgeglichen werden, wie es für das Arbeiten bei schnelleren Messungen von Wichtigkeit ist.

Die Werte q' und δ' , die den (festgelegten) Polarisationszustand des reflektierten Strahls beschreiben, wurden entsprechend aus den ellipsometrischen Einstellungen ermittelt, die sich bei Entfernung der reflektierenden Oberfläche und Einrichtung eines geraden Strahlverlaufs ergaben („einfallender Strahl = reflektierter Strahl“). Mit den für jeden Versuch aus einer größeren Zahl von Einzeleinstellungen (β', Δ'_K) sehr genau bestimmten Werten $q' = |\operatorname{tg} \beta'|$ und $\delta' = \Delta'_K$ (bzw. $\delta' = \Delta'_K \pm \pi$) und den zuvor ermittelten Werten q und δ (s. o.) ergaben sich dann die gesuchten Polarisations-eigenschaften (Q, Δ) der zu untersuchenden Oberfläche auf Grund der Gln. (18) (S. 77).

Die korrekte Einstellung des Polarisators (β bzw. β') und des Kompensators (Δ_K bzw. Δ'_K) geschah mit Hilfe einer Halbschatteneinrichtung. Diese war so ausgelegt, daß der Helligkeitsabgleich der Gesichtsfeldhälften stets zu einem Zustand linearer Polarisation ($\delta_0 = 0$) und einem bestimmten Schwingungszusatz ψ_0 ($q_0 = |\operatorname{tg} \psi_0|$) des Lichts vor dem Eintritt in das Halbschattensystem führte. Durch diese Bedingungen sowie die konstanten Polarisations-eigenschaften des Prismas war die Festlegung der Polarisationswerte q' und δ' des reflektierten Strahls vor dem Eintritt in das Prisma bedingt.

Der Herbeiführung des linearen Polarisationszustandes ($\delta_0 = 0$) diente eine doppelbrechende Halbschattenplatte, bei deren Herstellung von zwei parallel zur optischen Achse ge-

schnittenen Quarzplatten mit einer bestimmten Dickendifferenz ausgegangen wurde. Aus je zwei Teilstücken dieser beiden Platten wurde eine Halbschattenplatte zusammengesetzt mit senkrecht gekreuzten Achsen der zusammengesprengten Teilstücke verschiedener Dicke und senkrecht bzw. parallel zur Trennungslinie stehenden Achsen der jeweiligen Plattenhälften (s. Abb. 24 S. 82). Damit erhält man eine symmetrische Doppelplatte, deren Hälften (bei einer der optischen Achsen als Bezugsachse) gleiche Phasenverschiebungen mit verschiedenen Vorzeichen erzeugen (Δ_H und $-\Delta_H$). Die Halbschattenplatte stellt einen Spezialfall der Bravais'schen Doppelplatte ³⁵⁾ dar, wie er bereits von Tronstad ³¹⁾ zu realisieren versucht worden war. Das von diesem verwendete System aus einer Vollplatte und einer doppelt so dicken Halbplatte (Phasenverschiebungen Δ_H und $\Delta_H - 2\Delta_H$) ist jedoch wegen der Absorption des verwendeten Materials (Glimmer) und der genau vorgeschriebenen Plattendicken schwer zu symmetrieren. (Winterbottom ³⁶⁾ stellt entsprechende Fehlerbetrachtungen für seine mit der Tronstad'schen Apparatur erhaltenen Meßergebnisse an.)

Die Überlegungen zur Dimensionierung und Handhabung der verwendeten doppelbrechenden Halbschattenplatte wurden anhand von Abb. 25 (s. folgende Seite) durchgeführt, welche die Entstehung einer hinter dem Analysator zu beobachtenden Halbschattenverstimmung bei noch nicht exakt linearer Polarisierung des in das Halbschattensystem eintretenden Lichts verdeutlicht.

Die Azimutwinkel $\bar{\alpha}$ ($\bar{A}$) und φ (H) sind zusammen mit dem Bezugskoordinatensystem (s_0, p_0) in Abb. 24 (S. 82) anschaulich dargestellt. Die Großkreisbögen η und $\eta + d\eta$ sind Hilfsgrößen, die entsprechend dem Poincaré'schen Theorem mit dem Intensitätsverhältnis der Gesichtsfeldhälften hinter dem Analysator zusammenhängen:

$$\frac{I + dI}{I} = \frac{\sin^2[(\eta + d\eta)/2]}{\sin^2(\eta/2)} = \frac{1 - \cos(\eta + d\eta)}{1 - \cos\eta}$$

Die beiden Cosinus lassen sich in den sphärischen Dreiecken $H, \bar{A}, W_1$ und $H, \bar{A}, W_2$ bestimmen zu:

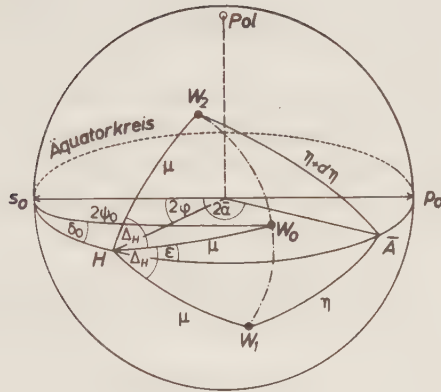


Abb. 25 Kugeldarstellung nach Poincaré zur Wirkungsweise einer symmetrischen, doppelbrechenden Halbschattenplatte (Phasenverschiebungen Δ_H und $-\Delta_H$, bezogen auf die Achse H) und eines im Strahlengang nachfolgenden Analysators (Achse $\bar{A}$ senkrecht zur Schwingungsebene) bei Eintritt einer schwach elliptisch polarisierten Welle (W_0 mit $\delta_0 = \text{infinitesimal}$) in das Halbschattensystem

$$\cos \eta = a + b + c \cdot \sin \epsilon$$

$$\text{und } \cos(\eta + d\eta) = a + b - c \cdot \sin \epsilon$$

$$\text{mit } a = \cos \mu \cos(2\bar{\alpha} - 2\varphi)$$

$$b = \sin \mu \sin(2\bar{\alpha} - 2\varphi) \cos \Delta_H \cos \epsilon$$

$$c = \sin \mu \sin(2\bar{\alpha} - 2\varphi) \sin \Delta_H$$

Für die Hilfsgröße ϵ ergibt sich aus dem Dreieck s_0, H, W_0 $\sin \epsilon = (\sin 2\psi_0 \sin \delta_0) / \sin \mu$, so daß sich ein relativer Intensitätsunterschied ergibt:

$$\frac{dI}{I} = \frac{I + dI}{I} - 1 = \frac{2c \cdot \sin \epsilon}{1 - a - b - c \cdot \sin \epsilon} =$$

$$= \frac{2\sin(2\bar{\alpha}-2\varphi) \sin\Delta_H \sin 2\psi_0 \sin\delta_0}{1 - \cos\mu \cos(2\bar{\alpha}-2\varphi) - \sin\mu \sin(2\bar{\alpha}-2\varphi) \cos\Delta_H \cos\epsilon - c \cdot \sin\epsilon}$$

Da δ_0 und damit ϵ infinitesimal sein sollen, kann im Zähler $\sin\delta_0$ durch δ_0 ersetzt werden, während im Nenner $c \sin\epsilon$ vernachlässigt, sowie $\cos\epsilon$ durch 1 und μ durch $2\psi_0 - 2\varphi$ ersetzt werden kann. Damit ergibt sich nach einigen Umformungen:

$$\frac{dI}{I} = \frac{2\sin\Delta_H \sin 2\psi_0 \cdot \delta_0}{[1 - \cos 2(\bar{\alpha} - \psi_0)] / \sin 2(\bar{\alpha} - \varphi) + (1 - \cos\Delta_H) \sin 2(\psi_0 - \varphi)}$$

Für einen möglichst großen Wert dI/I sollten Δ_H und $\bar{\alpha} - \psi_0$ möglichst klein sein, denn dann wird der Nenner des obigen Ausdrucks sehr klein. Wegen $\sin 2\psi_0$ im Zähler sollte weiterhin ψ_0 in der Nähe von 45° liegen. Die gleiche Forderung geht auch aus der weiter unten berechneten Empfindlichkeit des Abgleichs von $q_0 = |\operatorname{tg} \psi_0|$ hervor. Dieser Abgleich führt zu $\psi_0 = \bar{\alpha}$, so daß man im Experiment den Analysator optimalerweise so fixiert, daß seine Achse um ca. 45° (bzw. -45°) gegen die Einfallsebene geneigt ist. Mit $\bar{\alpha} = 45^\circ$ und $\psi_0 = 44^\circ$ (Grobabgleich, im Experiment auch in ungünstigen Fällen jederzeit gegeben) sowie $\varphi = 35^\circ$ wird z.B. $dI/I = 33 \cdot \delta_0$ für $\Delta_H = 20^\circ$ und $dI/I = 56 \cdot \delta_0$ für $\Delta_H = 9^\circ$ (vom Hersteller der Halbschattenplatte erreichter Wert). Nimmt man als Ansprechempfindlichkeit des Auges 5% Intensitätsunterschied der beiden Gesichtshälften an ($dI/I = 0,05$), so ergibt sich mit dem letzteren Ergebnis $\delta_0 = 0,05^\circ$ als Maß für die Abweichung von dem angestrebten Zustand linearer Polarisierung hinter dem Prisma. Dies ist gleichzeitig die in der Praxis zu erwartende Unsicherheit bei einer einzelnen Einstellung der Werte δ und δ' .

Wegen (z.B.) $\delta_0 - \delta = \Delta_{\text{gesamt}}$ gilt nämlich entsprechend Gl.(21) (S.80) der lineare Zusammenhang ($\Delta_{\text{Pr.}}$ ist das summativ Maß für die Polarisierungseigenschaften des Prismas):

$$\delta_0 = \delta + \Delta + \Delta_{\text{Pr.}} \quad (22)$$

Ein fehlerhafter Abgleich $\delta_0 \neq 0$ macht sich also in einem entsprechenden Fehler $d\delta = \delta_0$ bemerkbar.

Für die Fehlerbetrachtung ist es belanglos, ob $\Delta_{Pr.}$ evtl. etwas vom Polarisationszustand (q, δ, Δ) des in das Prisma eintretenden Lichtstrahls abhängig ist. Eine damit gegebene Abhängigkeit $\Delta_{Pr.}(q, \delta)$ könnte jedoch andererseits die für ein schnelles Experimentieren wichtige, unabhängige Einstellbarkeit der beiden Werte q und δ beeinträchtigen. Für eine solche Eigenschaft der ellipsometrischen Anordnung ist zu fordern, daß der Abgleich $\delta_0 = 0$ stets zum korrekten Wert von δ führt, auch wenn der korrekte Wert von q noch nicht genau einreguliert ist. Die verwendete doppelbrechende Halbschattenplatte, die bereits im Hinblick auf diese Forderung projektiert wurde, ermöglicht zwar unabhängig von dem momentan gegebenen Wert $q_0 = |\operatorname{tg} \psi_0|$ die Herbeiführung eines linearen Polarisationszustandes ($\delta_0 = 0$), doch ist bei einer Abhängigkeit $\Delta_{Pr.}(q, \delta)$ der zu $\delta_0 = 0$ gehörige Wert δ nach Gl.(22) nur dann korrekt, wenn auch q bereits den richtigen Wert besitzt. Im Experiment wurde deswegen auf eine Justierung des Prismas geachtet, die zwischen reflektierender Oberfläche und Halbschattensystem einen Strahlverlauf innerhalb der durch den reflektierten Strahl und die s' -Richtung (s. Abb. 24 S. 82) definierten Ebene gewährleistete. Dadurch sind Koordinatensysteme für die einzelnen Grenzflächen des Prismas gegeben (s. S. 79/80), welche seine Polarisations-eigenschaften ($Q_{Pr.}$, $\Delta_{Pr.}$) vom Polarisationszustand des eintretenden Strahls unabhängig machen. Die Einregulierung des korrekten Wertes von δ konnte dann stets unabhängig von den im Experiment auftretenden Abweichungen zwischen momentan eingestelltem und richtigem Wert von q durch eine einzige Einstellung vorgenommen werden. Infolge der speziellen Justierung des Kompensators (s. o.) genügte hierfür die alleinige Variation von Δ_K bis zum Abgleich der doppelbrechenden Halbschattenplatte.

Nach der zu Gl.(22) analogen Beziehung $q_0 = q Q_{Pr.}$ führt entsprechend auch der Abgleich von $q_0 = |\operatorname{tg} \psi_0|$ infolge der Unabhängigkeit von $Q_{Pr.}$ vom Polarisationszustand des eintretenden Lichts zum korrekten Wert von q , auch wenn der richtige Wert von δ noch nicht genau einreguliert ist. Zur Einstellung war hier lediglich die Variation von β bis zum Ab-

der aus ihr durch Drehung hervorgegangenen Schwingungen W_1 und W_2 . μ ist ein Maß für die (gleichbleibende) Elliptizität der Schwingungen (s.S.75). Ebenso wie für die doppelbrechende Halbschattenplatte gilt für das Intensitätsverhältnis der Gesichtsfeldhälften hinter dem Analysator:

$$\frac{I + dI}{I} = \frac{1 - \cos(\eta + d\eta)}{1 - \cos\eta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dI}{I} = \frac{\cos\eta - \cos(\eta + d\eta)}{1 - \cos\eta}$$

Aus den rechtwinkligen, sphärischen Dreiecken $\bar{A}, E_1, W_1$; $\bar{A}, E_2, W_2$ und s_0, E_0, W_0 ergibt sich:

$$\begin{aligned} \cos\eta &= \cos\mu \cos(2\bar{\alpha} - 2\varepsilon) \\ \cos(\eta + d\eta) &= \cos\mu \cos(2\bar{\alpha} + 2\varepsilon) \\ \text{und} \quad \operatorname{tg}\mu &= \operatorname{tg}\delta_0 \sin(2\bar{\alpha} + 2\varepsilon) \end{aligned}$$

Für kleine ε errechnet sich damit

$$\frac{dI}{I} = \frac{4\sin 2\bar{\alpha}}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\delta_0 \sin^2 2\bar{\alpha}} - \cos 2\bar{\alpha}} \varepsilon$$

und weiterhin auf Grund der aus dem rechtwinkligen Dreieck s_0, E_0, W_0 hervorgehenden Identität $\cos\delta_0 = \operatorname{ctg} 2\bar{\alpha} \operatorname{tg}(2\bar{\alpha} + 2\varepsilon)$:

$$\varepsilon = \frac{\sin^2 2\bar{\alpha}}{4\cos\delta_0} \left\{ 2(\cos\delta_0 - 1)\operatorname{ctg} 2\bar{\alpha} + (\operatorname{tg}\bar{\alpha} + \operatorname{ctg}\psi_0) \frac{\operatorname{tg}\psi_0 - \operatorname{tg}\bar{\alpha}}{\operatorname{tg}\bar{\alpha}} \right\}$$

Bei verschwindender Halbschattenverstimmung wird $\varepsilon = 0$ und damit ergibt sich aus der letzten Gleichung:

$$\frac{\operatorname{tg}\psi_0 - \operatorname{tg}\bar{\alpha}}{\operatorname{tg}\bar{\alpha}} = \frac{2(1 - \cos\delta_0)\operatorname{ctg} 2\bar{\alpha}}{\operatorname{tg}\bar{\alpha} + \operatorname{ctg}\psi_0}$$

Dieser Ausdruck verschwindet unabhängig von δ_0 , wenn $\bar{\alpha} = 45^\circ$ beträgt. Er ist jedoch auch für größere Abweichungen von dieser Analysatorstellung außerordentlich klein, da δ_0 im

Experiment auch in ungünstigen Fällen stets kleiner als 2° war. Mit $\delta_0 = 2^\circ$ und einer maximalen Abweichung der Analysatorachse von der Sollstellung um 5° ($\bar{\alpha} = 40^\circ$) ergibt sich $(\text{tg}\psi_0 - \text{tg}\bar{\alpha})/\text{tg}\bar{\alpha} = 0,01\%$, ein Wert, der um über eine Zehnerpotenz kleiner ist als die überhaupt erreichbare Meßgenauigkeit (s.w.u.). Trotz der zugelassenen Elliptizitäten beim Abgleich der drehenden Halbschattenplatte tritt also keine meßbare Abweichung des Wertes $|q_0| = |\text{tg}\psi_0|$ von dem durch die Analysatorstellung festgelegten Wert $|\text{tg}\bar{\alpha}|$ auf. Damit kann das $\cos\delta_0 - 1$ enthaltende Glied in dem Ausdruck für ϵ vernachlässigt werden, und es ergibt sich:

$$\frac{dI}{I} = \frac{\sin 2\psi \sin^2 2\bar{\alpha} (\text{tg}\bar{\alpha} + \text{ctg}\psi_0)}{(\sqrt{1 + \text{tg}^2 \delta_0 \sin^2 2\bar{\alpha}} - \cos 2\psi) \cos \delta_0} \frac{\text{tg}\psi_0 - \text{tg}\bar{\alpha}}{\text{tg}\bar{\alpha}}$$

Die Empfindlichkeit des Abgleichs berechnet sich in entsprechender Weise wie für die doppelbrechende Halbschattenplatte mit $dI/I = 0,05$; $\psi_0 \approx \bar{\alpha} \approx 45^\circ$; sowie $\delta_0 = 2^\circ$ und $\psi = 3^\circ$ zu $dq_0/q_0 = (\text{tg}\psi_0 - \text{tg}\bar{\alpha})/\text{tg}\bar{\alpha} = 0,15\%$ (für $\delta_0 = 0$ würde sich der nur unwesentlich bessere Wert $0,13\%$ ergeben). Wegen $q_0 = q_{\text{QQPr.}}$ (s.o.) ist dies gleichzeitig der zu erwartende relative Fehler einer Einzeleinstellung von q .

II.1.c) Das für die Versuchsauswertung zugrunde gelegte optische Modell

Die Reflexionseigenschaften eines beliebigen, planparallel geschichteten Systems lassen sich bei Kenntnis der Fresnelschen Koeffizienten $\bar{r}_{s,lm}$; $\bar{d}_{s,lm}$; $\bar{r}_{p,lm}$ und $\bar{d}_{p,lm}$ durch Rekursion ermitteln. Die Koeffizienten gelten für eine einfache Grenzfläche zwischen zwei homogenen, unendlich ausgedehnten Medien l und m und folgen aus den Grenzflächenbedingungen der elektromagnetischen Lichttheorie zu:

$$\begin{aligned}
 \bar{r}_{s,lm} &=_{\text{def.}} \frac{E'_{sl}}{E_{sl}} = \frac{N_l \cos \alpha_l - N_m \cos \alpha_m}{N_l \cos \alpha_l + N_m \cos \alpha_m} \\
 \bar{d}_{s,lm} &=_{\text{def.}} \frac{E_{sm}}{E_{sl}} = \frac{2N_l \cos \alpha_l}{N_l \cos \alpha_l + N_m \cos \alpha_m} \\
 \bar{r}_{p,lm} &=_{\text{def.}} \frac{E'_{pl}}{E_{pl}} = \frac{N_m \cos \alpha_l - N_l \cos \alpha_m}{N_m \cos \alpha_l + N_l \cos \alpha_m} \\
 \bar{d}_{p,lm} &=_{\text{def.}} \frac{E_{pm}}{E_{pl}} = \frac{2N_l \cos \alpha_l}{N_m \cos \alpha_l + N_l \cos \alpha_m}
 \end{aligned} \tag{23}$$

Die einzelnen E_s bzw. E_p sind dabei die an einem Ort auf der Grenzfläche auftretenden Komponenten des elektrischen Lichtvektors senkrecht (Index s) bzw. parallel (Index p) zur Einfallsebene. E_{sl} und E_{pl} gehören zur einfallenden (Medium l), E'_{sl} und E'_{pl} zur reflektierten (Medium l) und E_{sm} und E_{pm} zur gebrochenen Welle (Medium m). Die Feldstärkekomponenten sind entsprechend dem theoretischen Ansatz komplex zu formulieren nach:

$$E = a e^{i\delta} e^{i(\omega t - 2\pi x/\lambda)} \tag{24}$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, t die Zeit, N der komplexe Brechungsindex des jeweiligen Mediums ($N_l = n_l - ik_l$ und $N_m = n_m - ik_m$), x die Koordinate in Richtung der Wellennormale und λ die Vakuumwellenlänge des verwendeten Lichts. Entsprechend der Gültigkeit des Brechungsgesetzes $N_l \sin \alpha_l = N_m \sin \alpha_m$ (α_j = Winkel zwischen Wellennormale und Normale der Grenzfläche im Medium j) kürzt sich bei der Bildung der Fresnelschen Quotienten die orts- und zeitabhängige e -Funktion heraus, so daß die Koeffizienten lediglich die reellen Amplituden (a) und die Phasenwinkel (δ) (bezogen auf einen Ort in der Grenzfläche) verknüpfen. Damit ergeben sich Ausdrücke der Art, wie sie bereits in den Gleichungen (19) (S.78) zur Definition komplexer Reflexionskoeffizienten her-

angezogen wurden.

Die Rekursionsmethode basiert auf der mit Hilfe der Fresnelschen Koeffizienten erfolgenden Berechnung der Reflexionskoeffizienten $r_{m+1,m}$ eines aus den Medien $0, 1, \dots, m, m+1$ zusammengesetzten Systems, wobei von den $r_{m,m-1}$ des um das Medium $m+1$ (zugunsten des Mediums m) reduzierten Systems ausgegangen wird. Bei den äußerst dünnen Passivschichten des Eisens erscheint die Berücksichtigung einer eventuellen optischen Inhomogenität im Rahmen einer Kontinuums-theorie wenig sinnvoll, so daß man als Modell ein System aus den lediglich drei Medien 0 (Elektrodenmetall), 1 (Schichtsubstanz) und 2 (Elektrolyt) zugrundelegen wird. Die Reflexionskoeffizienten des reduzierten Systems r_{10} sind dann bekannt als Fresnelsche Koeffizienten $\bar{r}_{10}$ ($\bar{r}_{s,10}$ und $\bar{r}_{p,10}$) für eine einfache Grenzfläche zwischen Schichtsubstanz und Elektrodenmetall.

Die zur Berechnung der Reflexionskoeffizienten r_{21} ($r_{s,21}$ und $r_{p,21}$) des vollständigen Systems notwendigen Größen sind in Abb.27 zusammengestellt. Bis auf das Medium 0 (hohe Absorption des Elektrodenmetalls) existiert in jedem Medium eine anlaufende (E) und eine zurücklaufende Welle (E') (die verschiedenen E stehen stets für die beiden Komponenten E_s und E_p). Die Pfeile stellen die jeweilige Wellennormale dar; von den eingezeichneten Winkeln mit der Flächennormale des Systems ist α_2 der experimentell vorzugebende Einfallswinkel.

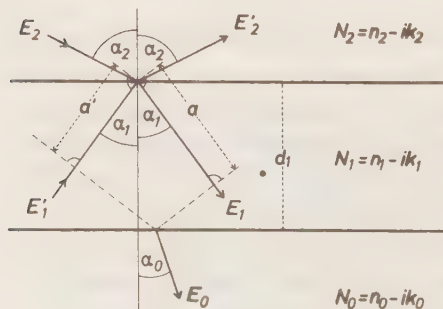


Abb.27

Die elektromagnetischen Wellenzüge in einem planparallel geschichteten System. Die strichpunkttierten Linien stellen Ebenen gleicher Phase dar.

Die Wellen E_2' und E_1 setzen sich jeweils aus einem durch Reflexion und einem durch Brechung aus den Wellen E_2 und E_1' hervorgegangenen Anteil zusammen. Für einen Punkt auf der

oberen Grenzfläche ergibt sich daher mit den Fresnelschen Koeffizienten (23) (S.91):

$$\begin{aligned} E_2' &= \bar{r}_{21} E_2 + \bar{d}_{12} E_1' \\ \text{und} \quad E_1 &= \bar{d}_{21} E_2' + \bar{r}_{12} E_1' \end{aligned} \quad (25)$$

Andererseits geht E_1' allein durch Reflexion an der unteren Grenzfläche aus E_1 hervor:

$$E_1' e^{i2\pi N_1 a' / \lambda} = \bar{r}_{10} E_1 e^{-i2\pi N_1 a / \lambda} \quad (26)$$

bzw. mit der Schichtdicke d_1 :

$$E_1' = \bar{r}_{10} E_1 e^{-i4\pi N_1 \cos \alpha_1 d_1 / \lambda} \quad (27)$$

Die Produkte aus E_1' bzw. E_1 und jeweiliger e-Funktion auf den beiden Seiten der Gl.(26) stellen die elektrischen Feldstärkekomponenten am Schnittpunkt der Ebenen gleicher Phase auf der unteren Grenzfläche in Abb.27 dar. Erst diese Größen dürfen durch $\bar{r}_{10}$ ins Verhältnis gesetzt werden, da die Fresnelschen Koeffizienten stets die Feldstärkekomponenten an der jeweiligen Grenzfläche miteinander verknüpfen. Die e-Funktionen ergeben sich aus den Wellenansätzen entsprechend Gl.(24) (S.91), bei Beachtung der Tatsache, daß E_1' und E_1 sich auf einen Punkt der oberen Grenzfläche in Abb.27 beziehen müssen, wenn die Gleichungen (25) nicht ihre Gültigkeit verlieren sollen. Welcher Punkt dies ist, ist gleichgültig, denn beim Verschieben des gezeichneten Strahlsystems auf der oberen Grenzfläche ändern zwar a und a' ihre Werte; man kann aber leicht zeigen, daß ihre Summe stets den konstanten Wert $2d_1 \cos \alpha_1$ besitzt, wovon beim Übergang von Gl.(26) zu Gl.(27) Gebrauch gemacht worden ist.

Die Gleichungen (25) und (27) bilden zusammen ein lineares Gleichungssystem für die unbekannten Feldstärkekomponenten E_2' , E_1 und E_1' bei vorgegebenem E_2 (E_{s2} und E_{p2} des einfallenden Strahls). Die in der Herleitung implizit enthaltene Aufspaltung der Wellen E_2' und E_1 geht auf Fry³⁷⁾ zurück, der durch Betrachtung dreier Teilstrahlsysteme zu einem entspre-

chenden Gleichungssystem gelangt. Die Auflösung des Systems führt zu den gesuchten Größen $r_{s,21}$ und $r_{p,21}$ entsprechend:

$$r_{21} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{E'_2}{E_2} = \frac{\bar{r}_{21} + \bar{r}_{10}(\bar{d}_{21}\bar{d}_{12} - \bar{r}_{21}\bar{r}_{12})e^{-i4\pi N_1 \cos \alpha_1 d_1/\lambda}}{1 - \bar{r}_{10}\bar{r}_{12}e^{-i4\pi N_1 \cos \alpha_1 d_1/\lambda}}$$

Aus den Fresnelschen Koeffizienten gehen (für s wie p) die Identitäten $\bar{d}_{21}\bar{d}_{12} - \bar{r}_{21}\bar{r}_{12} = 1$ und $\bar{r}_{12} = -\bar{r}_{21}$ hervor.

Setzt man weiter $e^{-i4\pi N_1 \cos \alpha_1 d_1/\lambda} = 1 - h$, so gelangt man zu:

$$r_{21} = \frac{\bar{r}_{21} + \bar{r}_{10}}{1 + \bar{r}_{21}\bar{r}_{10}} \frac{1 - h\bar{r}_{10}/(\bar{r}_{21} + \bar{r}_{10})}{1 - h\bar{r}_{21}\bar{r}_{10}/(1 + \bar{r}_{21}\bar{r}_{10})} = \bar{r}_{20} \frac{1 - hU}{1 - hV}$$

Während U (U_s, U_p) und V (V_s, V_p) nur Abkürzungen sein sollen, sind $\bar{r}_{s,20}$ und $\bar{r}_{p,20}$ die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für eine einfache Grenzfläche zwischen den Medien 2 und 0. Läßt man nämlich die Schicht verschwinden ($d_1 = 0$ $\wedge h = 0$), so wird

$$r_{21}(d=0) = \bar{r}_{20} = (\bar{r}_{21} + \bar{r}_{10})/(1 + \bar{r}_{21}\bar{r}_{10}).$$

Damit ergeben sich nach Gl.(20) (S.78) die eigentlich gesuchten Größen Q und Δ , die die Polarisationsseigenschaften der schichtbedeckten Oberfläche beschreiben:

$$Qe^{i\Delta} = \frac{r_{p,21}}{r_{s,21}} = \bar{Q}e^{i\bar{\Delta}} \frac{(1 - hU_p)(1 - hV_s)}{(1 - hV_p)(1 - hU_s)} \quad (28)$$

Entsprechend der Bedeutung der $\bar{r}_{20}$ beschreibt $\bar{Q}e^{i\bar{\Delta}} = \bar{r}_{p,20}/\bar{r}_{s,20}$ die Polarisationsseigenschaften der schichtfreien („reinen“) Oberfläche. Aus den Fresnelschen Koeffizienten (23) (S.91) errechnet sich:

$$\bar{Q}e^{i\bar{\Delta}} = \frac{\bar{r}_{p,20}}{\bar{r}_{s,20}} = \frac{\sin \alpha_2 \operatorname{tg} \alpha_2 - \sqrt{N_0^2/N_2^2 - \sin^2 \alpha_2}}{\sin \alpha_2 \operatorname{tg} \alpha_2 + \sqrt{N_0^2/N_2^2 - \sin^2 \alpha_2}} \quad (29)$$

Die Abkürzungen in Gl.(28) schreibt man am besten:

$$h = 1 - e^{-i4\pi N_1 \cos \alpha_1 d_1 / \lambda} = 1 - e^{-i4\pi f_{s1} d_1 N_2 / \lambda}$$

$$U = \frac{\bar{r}_{10}}{\bar{r}_{21} + \bar{r}_{10}} = \frac{(f_1 - f_0)(f_2 + f_1)}{2f_1(f_2 - f_0)} \quad (30)$$

$$V = \frac{\bar{r}_{21}\bar{r}_{10}}{1 + \bar{r}_{21}\bar{r}_{10}} = \frac{(f_1 - f_0)(f_2 - f_1)}{2f_1(f_2 + f_0)}$$

Zur Berechnung von U_s, V_s und U_p, V_p sind die f_m ($m = 0, 1, 2$) zu unterscheiden in:

$$f_{sm} = (N_m/N_2) \cos \alpha_m = \sqrt{N_m^2/N_2^2 - \sin^2 \alpha_2} \quad (31)$$

$$\text{und } f_{pm} = (N_2/N_m) \cos \alpha_m = \sqrt{N_m^2/N_2^2 - \sin^2 \alpha_2} \quad N_2^2/N_m^2$$

Die Elimination der α_m ergibt sich durch das Brechungsgesetz $N_m \sin \alpha_m = \text{const.}$. Die Größen in Gl.(28) lassen sich also ausdrücken mit Hilfe des Einfallswinkels α ($= \alpha_2$) sowie der komplexen Brechungsindizes N_0 (Elektrodenmetall) und N_1 (Schichtsubstanz) lediglich in der Form N_0^2/n^2 und N_1^2/n^2 , wobei n ($= N_2$) der (reelle) Brechungsindex des (nicht absorbierenden) Elektrolyten ist. Bei entsprechend (mit f_{s1}) formulierter Größe h wirkt sich die Oberflächenschicht in Form des Ausdrucks $d_1 n / \lambda$ auf Q und Δ aus (d_1 = Schichtdicke, λ = Vakuumwellenlänge des Lichts).

II.1.d) Die rechnerische Auswertung der ellipsometrischen Daten

Ausgangspunkt bei der Auflösung der komplexen Gleichung (28) nach der Schichtdicke d_1 und dem Brechungsindex N_1 des Schichtmaterials war eine im Prinzip auf Drude ²¹⁾ zurückgehende, lineare Näherung der Gl.(28) für kleine Schichtdicken:

$$Qe^{i\Delta} \approx (Qe^{i\Delta}) \left| \frac{d_1=0}{\partial d_1} + \frac{\partial(Qe^{i\Delta})}{\partial d_1} \right|_{d_1=0} \cdot d_1$$

$$= \bar{Q}e^{i\bar{\Delta}} \left\{ 1 - \frac{d_1 n}{\lambda} \frac{i4\pi(1 - n^2/N_1^2)(N_1^2/n^2 - N_0^2/n^2)\sin^2\alpha \cos\alpha}{1 - (n^2/N_0^2)\sin^2\alpha - (N_0^2/n^2)\cos^2\alpha} \right\}$$

(32)

Die Qualität dieser Näherung ändert sich mit den Parametern $d_1 n/\lambda$, N_1^2/n^2 , N_0^2/n^2 und α und ist deswegen schwer zu beurteilen. Zur Abschätzung des Einflusses von $d_1 n/\lambda$ kann man den Fehler zugrunde legen, der bei der Linearisierung von $h = 1 - e^{i4\pi f_{s1} d_1 n/\lambda}$ entsteht (s.S.95). Für eine Schichtdicke entsprechend $d_1 n/\lambda = 10^{-2}$, einen Brechungsindex entsprechend den in der Praxis auftretenden Werten in der Nähe von $N_1^2/n^2 = 6$ und einem Einfallswinkel $\alpha = 75^\circ$, ergibt sich $4\pi f_{s1} d_1 n/\lambda \approx 0,28$. Der Exponent der e-Funktion ist also trotz der angenommenen geringen Schichtdicke nicht mehr klein gegen 1, wie es für eine gute lineare Näherung zu fordern ist. Da dies nicht der einzige Unsicherheitsfaktor der Näherungsgleichung (32) ist, erschien es wünschenswert, ein Verfahren zur exakten Auflösung der Gl.(28) (S.94) zu finden. Die durch die folgende Rechnung geleistete Auflösung von Gl.(32) liefert zunächst die Anfangswerte für ein iteratives Verfahren und ermöglicht außerdem die Aufstellung eines konvergenten Iterationsgesetzes.

Aus Gl.(32) ergibt sich:

$$d_1 n/\lambda = (A + iB)/4\pi X \sin^2\alpha \cos\alpha \quad (33)$$

mit $A + iB = i[(Q/\bar{Q})e^{i(\Delta-\bar{\Delta})} - 1][1 - \frac{n^2}{N_0^2} \sin^2\alpha - \frac{N_0^2}{n^2} \cos^2\alpha]$

und $X = (1 - n^2/N_1^2)(N_1^2/n^2 - N_0^2/n^2)$

Die Forderung nach einem reellen Ergebnis $d_1 n/\lambda$ der Gl.(33) führt zu einer Bestimmungsgleichung für N_1 :

$$\operatorname{Re}(X)/\operatorname{Im}(X) = A/B \quad (34)$$

Mit einem entsprechend berechneten N_1 kann dann die Schichtdicke explizit ausgerechnet werden, z.B. nach:

$$d_1 n / \lambda = B / 4 \pi I_X \sin^2 \alpha \cos \alpha \quad \text{mit} \quad I_X = \operatorname{Im}(X) \quad (35)$$

A und B ergeben sich aus ihrer komplexen Definitionsgleichung zu:

$$A = GE - HF \quad \text{und} \quad B = GF + HE \quad (36)$$

$$\text{mit } G = (Q/\bar{Q}) \sin(\bar{\Delta} - \Delta)$$

$$H = (Q/\bar{Q}) \cos(\bar{\Delta} - \Delta) - 1$$

$$E = 1 - a_0 \cos^2 \alpha - a_0 (\sin^2 \alpha) / (a_0^2 + b_0^2)$$

$$F = b_0 \cos^2 \alpha - b_0 (\sin^2 \alpha) / (a_0^2 + b_0^2)$$

$$a_0 = \operatorname{Re}(N_0^2/n^2) \quad \text{und} \quad b_0 = -\operatorname{Im}(N_0^2/n^2)$$

Mit den Abkürzungen

$$a_1 = \operatorname{Re}(N_1^2/n^2) \quad \text{und} \quad b_1 = -\operatorname{Im}(N_1^2/n^2)$$

beträgt weiterhin die oben definierte Größe X :

$$\begin{aligned} X &= a_1 - ib_1 - a_0 + ib_0 - 1 + \frac{a_0 - ib_0}{a_1 - ib_1} \\ &= a_1 - a_0 - 1 + i(b_0 - b_1) + (a_0 - ib_0)(a_1 + ib_1)/(a_1^2 + b_1^2) \end{aligned}$$

Die Bestimmungsgleichung (34) für N_1 nimmt dann die Form an:

$$\frac{(a_1 - a_0 - 1)(a_1^2 + b_1^2) + a_0 a_1 + b_0 b_1}{(b_0 - b_1)(a_1^2 + b_1^2) + a_0 b_1 - b_0 a_1} = \frac{A}{B} \quad (37)$$

Das ist eine Gleichung 3. Grades in a_1 und b_1 , deren Lösungen nur äußerst mühsam zu handhaben sind. Setzt man aber

$$\frac{N_1}{n} = \frac{n_1}{n} - i \frac{k_1}{n} = \frac{n_1}{n} \left\{ 1 - i \frac{k_1}{n_1} \right\} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{n_1}{n} (1 - i\kappa_1) ,$$

so wird:

$$a_1 = (1 - \kappa_1^2) n_1^2 / n^2 \quad \text{und} \quad b_1 = 2\kappa_1 n_1^2 / n^2 \quad (38)$$

Gl.(37) läßt sich dann auf eine in n_1/n biquadratische Gleichung zurückführen, deren Lösungen in Abhängigkeit von κ_1 explizit angegeben werden können. Eine Reihe von Umformungen führt zu:

$$(n_1^2/n^2)^2 - R n_1^2/n^2 + R' = 0$$

$$\text{mit} \quad R = \frac{b_0 A/B + a_0 + 1}{1 + 2\kappa_1 A/B - \kappa_1^2}$$

$$\text{und} \quad R' = \frac{2\kappa_1 (b_0 - a_0 A/B) + (1 - \kappa_1^2)(b_0 A/B + a_0)}{(1 + \kappa_1^2)^2 (1 + 2\kappa_1 A/B - \kappa_1^2)}$$

Im Rahmen der experimentellen Gegebenheiten sinnvoll ist nur die Lösung:

$$n_1^2/n^2 = R/2 + \sqrt{R^2/4 - R'} \quad (39)$$

Bei negativem Vorzeichen der Wurzel ergäbe sich im Spezialfall $\kappa_1 = 0$ nämlich $n_1^2/n^2 = 1$ für $b_0 A/B + a_0 > 1$, bzw. $n_1^2/n^2 = b_0 A/B + a_0 < 1$ für $b_0 A/B + a_0 < 1$. Das positive Vorzeichen dagegen ergibt in Übereinstimmung mit den ellipsometrischen Ergebnissen beim Schichtaufbau $n_1^2/n^2 = b_0 A/B + a_0 > 1$ für die in der Praxis zu beobachtenden Werte $b_0 A/B + a_0 > 1$.

Bei bekannten oder versuchsweise vorgegebenen Werten $N_0^2/n^2 = a_0 - i b_0$ und κ_1 und einem gemessenen Wertepaar Q, Δ errechnet man zuerst $\bar{Q}$ und $\bar{\Delta}$ nach Gl.(29) (S.94) und bildet dann A und B nach Gl.(36) (S.97) über das angegebene Rechen-schema. Mit dem bekannten Quotienten A/B kann dann nach Gl.(39) n_1^2/n^2 und damit

$$\text{Im}(X) = b_0 - 2\kappa_1 n_1^2/n^2 + \frac{2\kappa_1 a_0 - (1 - \kappa_1^2)b_0}{(1 + \kappa_1^2)^2 n_1^2/n^2}$$

berechnet werden. Mit $\text{Im}(X)$ und B ergibt sich schließlich die im wesentlichen interessierende Schichtdicke nach Gl.(35) (S.97).

Das aufgezeigte Verfahren liefert Näherungslösungen des durch die komplexe Gleichung (28) (S.94) gegebenen, nicht-linearen Gleichungssystems:

$$\begin{aligned} Q &= f(C, D) \\ \Delta &= g(C, D) \end{aligned} \quad (40)$$

$$\text{mit} \quad C = n_1^2/n^2 \quad \text{und} \quad D = d_1 n/\lambda \quad *)$$

Aus den zunächst berechneten Werten

$$\begin{aligned} C_0 &= \tilde{F}(Q, \Delta) \\ D_0 &= \tilde{G}(Q, \Delta) \end{aligned}$$

läßt sich eine verbesserte Näherungslösung des Systems (40) gewinnen:

$$\begin{aligned} C_1 &= \tilde{F}(Q + Q - f(C_0, D_0), \Delta + \Delta - g(C_0, D_0)) \\ D_1 &= \tilde{G}(Q + Q - f(C_0, D_0), \Delta + \Delta - g(C_0, D_0)) \end{aligned}$$

Die Fortsetzung dieser Approximationsvorschrift führt zu dem

*) Diese Abkürzungen vervollständigen die bisher bereits weitgehend geübte Praxis, den Einfluß des Mediums 2 (Elektrolyt) in die gemessenen bzw. errechneten Größen einzubeziehen. Die explizite Berücksichtigung von $n = N_2$ wird dadurch erst nach Beendigung aller wesentlichen Rechnungen beim Übergang von C und D auf n_1 und d_1 notwendig. Das bedeutet eine leichtere Anpassung der Rechnungen an wechselnde experimentelle Bedingungen.

Iterationsgesetz:

$$C_{k+1} = \mathbb{F}(\tilde{Q}_k, \tilde{\Delta}_k)$$

$$= F(Q + \sum_{j=0}^k [Q - f(C_j, D_j)]) , \Delta + \sum_{j=0}^k [\Delta - g(C_j, D_j)]$$

$$D_{k+1} = \tilde{G}(\tilde{Q}_k, \tilde{\Delta}_k)$$

$$= \tilde{G}(Q + \sum_{j=0}^k [Q - f(C_j, D_j)]) , \Delta + \sum_{j=0}^k [\Delta - g(C_j, D_j)]$$

(41)

Die Folgen der C_k und D_k konvergieren gegen die exakten Lösungen C und D des Gleichungssystems (40), wenn die Folgen $\tilde{Q}_k$ und $\tilde{\Delta}_k$ der Argumente von $\tilde{F}$ und $\tilde{G}$ konvergieren; denn dann konvergieren ersichtlich $Q - f(C_k, D_k)$ und $\Delta - g(C_k, D_k)$ gegen 0. Die (uninteressanten) Grenzwerte $\tilde{Q}$ und $\tilde{\Delta}$ der Argumente unterscheiden sich von den gemessenen Werten Q und Δ um so mehr, je schlechter die Näherungsqualität des Funktionssystems $\tilde{F}, \tilde{G}$ ist.

Abb.28 soll die durch einen Iterationsschritt erfolgende Approximation veranschaulichen.

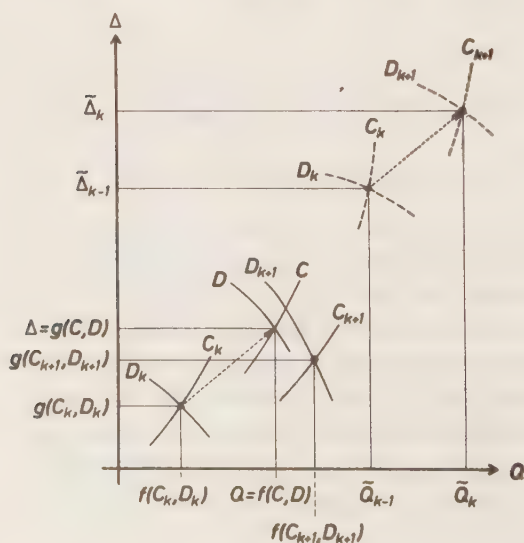


Abb. 28

Die einander zugeordneten Punktfolgen in der $Q-\Delta$ -Ebene bei der iterativen Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems

$$Q = f(C, D) ;$$
$$\Delta = g(C,D) \text{ mit Hilfe eines Naherungssystems}$$
$$\tilde{Q}(C, D) \quad ; \quad \tilde{\Delta}(C, D)$$

Dem Punkt $\{\tilde{Q}_{k-1}, \tilde{\Delta}_{k-1}\}$ in der Q- Δ -Ebene mit den Parametern C_k und D_k entsprechend (41) ist der Punkt $\{f(C_k, D_k), g(C_k, D_k)\}$ mit den gleichen Parametern C_k und D_k entsprechend (40) (S.99) zugeordnet. Entsprechend ist $\{\tilde{Q}_k, \tilde{\Delta}_k\}$, also $\{\tilde{Q}_{k-1} + [Q - f(C_k, D_k)], \tilde{\Delta}_{k-1} + [\Delta - g(C_k, D_k)]\}$ exakt dem Punkt $\{f(C_{k+1}, D_{k+1}), g(C_{k+1}, D_{k+1})\}$ zugeordnet. Wenn aber bereits eine genäherte Zuordnung von $\{\tilde{Q}_k, \tilde{\Delta}_k\}$ zu $\{f(C_k, D_k) + [Q - f(C_k, D_k)], g(C_k, D_k) + [\Delta - g(C_k, D_k)]\}$ besteht, also zu $\{Q, \Delta\}$, so wird auch eine genäherte Gleichheit der jeweiligen Parameter C_{k+1} und D_{k+1} bzw. C und D (gesuchte Werte) zu erwarten sein. Je exakter die genäherte Zuordnung ist, um so besser wird die durch einen Iterationsschritt erreichte Approximation und damit die Konvergenz des Iterationsverfahrens sein.

Zur Praktizierung des Iterationsverfahrens ist die wiederholte Berechnung der exakten Funktionswerte $f(C_k, D_k)$ und $g(C_k, D_k)$, also die Bildung von Betrag und Phase des durch Gl.(28) (S.94) gegebenen komplexen Ausdrucks, notwendig. Die voranzustellende Berechnung der darin enthaltenen Größen f_m (s.Gln.(31) S.95) ergibt für $m = 2$: $f_{s2} = f_{p2} = \cos \alpha$ ($N_2 = n$ und $\alpha_2 = \alpha$) und sonst:

$$f_{sm} = \text{def. } E_{sm} - iF_{sm} \quad (42)$$

$$= \sqrt{[\sqrt{(a_m - \sin^2 \alpha)^2 + b_m^2} + a_m - \sin^2 \alpha]/2} \\ - i \sqrt{[\sqrt{(a_m - \sin^2 \alpha)^2 + b_m^2} - a_m + \sin^2 \alpha]/2}$$

Für $m = 0$ sind a_0 und b_0 und für $m = 1$ a_1 und b_1 einzusetzen (s.S.97). Unter Benutzung dieser Ergebnisse schreibt sich die Aufspaltung der f_{pm} in Real- und Imaginärteil:

$$f_{pm} = \text{def. } E_{pm} - iF_{pm}$$

$$= (a_m E_{sm} + b_m F_{sm}) / (a_m^2 + b_m^2) - i(a_m F_{sm} - b_m E_{sm}) / (a_m^2 + b_m^2)$$

Die Größen U_s, U_p, V_s und V_p (s.S.95) berechnen sich entsprechend dem Beispiel:

$$U_s =_{\text{def.}} W_{Us} + iS_{Us}$$

$$= \frac{L_{Us}N_{Us} + M_{Us}P_{Us} + i(M_{Us}N_{Us} - iL_{Us}P_{Us})}{N_{Us}^2 + P_{Us}^2}$$

mit

$$L_{Us} = (E_{s1} - E_{s0})(\cos\alpha + E_{s1}) + (F_{s0} - F_{s1})F_{s1}$$

$$M_{Us} = (F_{s0} - F_{s1})(\cos\alpha + E_{s1}) - (E_{s1} - E_{s0})F_{s1}$$

$$N_{Us} = 2F_{s0}F_{s1} + 2E_{s1}(\cos\alpha - E_{s0})$$

$$P_{Us} = 2F_{s0}E_{s1} - 2F_{s1}(\cos\alpha - E_{s0})$$

$U_p = W_{Up} + iS_{Up}$ wird nach dem gleichen Schema erhalten, wenn man statt der E_{sm} und F_{sm} die entsprechenden E_{pm} und F_{pm} einsetzt. $V_s = W_{Vs} + iS_{Vs}$ geht aus U_s und $V_p = W_{Vp} + iS_{Vp}$ geht aus U_p hervor, indem jeweils lediglich $\cos\alpha = f_{s2} = f_{p2}$ durch $-\cos\alpha = -f_{s2} = -f_{p2}$ ersetzt wird (s.Gln.(30) S.95).

Der die Schichtdicke enthaltende Ausdruck wird berechnet nach:

$$h = 1 - e^{-i4\pi f_{s1}D} =_{\text{def.}} R_h + iI_h$$

mit

$$R_h = 1 - \cos(4\pi E_{s1}D) e^{-4\pi F_{s1}D}$$

$$I_h = \sin(4\pi E_{s1}D) e^{-4\pi F_{s1}D}$$

Damit sind alle Größen in Gl.(28) (S.94) verfügbar. Betrag und Phase, entsprechend der linken Seite, ergeben sich innerhalb eines bestimmten Iterationsschrittes zu:

$$Q_{IT} = \bar{Q} \cdot K_Q \quad \text{und} \quad \Delta_{IT} = \bar{\Delta} + K_{\Delta} \quad \text{mit:}$$

$$K_Q = \sqrt{\frac{(NL' - PM')^2 + (PL' + NM')^2}{(LN' - MP')^2 + (LP' + MN')^2}} \quad \text{und:}$$

$$K_{\Delta} = \text{Arctg} \frac{(\text{NL}' - \text{PM}')(\text{LP}' + \text{MN}') - (\text{PL}' + \text{NM}')(\text{LN}' - \text{MP}')}{(\text{NL}' - \text{PM}')(\text{LN}' - \text{MP}') + (\text{PL}' + \text{NM}')(\text{LP}' + \text{MN}')}$$

Die Abkürzungen bedeuten:

$$L = 1 - R_h W_{Us} + I_h S_{Us}$$

$$M = I_h W_{Us} + R_h S_{Us}$$

$$N = 1 - R_h W_{Up} + I_h S_{Up}$$

$$P = I_h W_{Up} + R_h S_{Up}$$

$$L' = 1 - R_h W_{Vs} + I_h S_{Vs}$$

$$M' = I_h W_{Vs} + R_h S_{Vs}$$

$$N' = 1 - R_h W_{Vp} + I_h S_{Vp}$$

$$P' = I_h W_{Vp} + R_h S_{Vp}$$

Die numerischen Rechnungen wurden mit Hilfe einer elektronischen Ziffernrechenanlage (I.C.T.1909) durchgeführt. Das hierfür benötigte Programm wurde in Algol geschrieben und in seinen Einzelheiten weitgehend auf das auftretende Zahlenmaterial abgestimmt (geschachtelte Laufanweisungen bei READ- und PRINT-Prozeduren, Absicherung von Quadrantenentscheidungen durch Alternativen, Testabfragen an wichtigen Programmstellen etc.). Im folgenden ist der reine Rechengang bis zur Ausgabe eines ersten korrekten Wertepaares ($n_1 = n\sqrt{C}$; $d_1 = D\lambda/n$) dargestellt.

Eingegeben werden die gemessenen Werte Q und Δ und der zugehörige Einfallswinkel α , die gemessenen oder versuchsweise angenommenen Werte $\bar{Q}_M$ und $\bar{\Delta}_M$ der untersuchten Eisenoberfläche bei entfernter Oberflächenschicht und der zugehörige Einfallswinkel α_M , sowie angenommene Werte κ_1 als Maß für die Absorption des Schichtmaterials. Aus $\bar{Q}_M$, $\bar{\Delta}_M$ und α_M wird im Programmablauf zunächst $N_O^2/n^2 = a_0 - ib_0$ ausgerechnet, entsprechend der Auflösung von Gl.(29) (S.94):

$$a_0 = \text{tg}^2 \alpha_M - 4 \frac{W[(1+W)^2 + S^2] + 2S^2}{[(1+W)^2 + S^2]^2} \sin^2 \alpha_M \text{tg}^2 \alpha_M$$

$$b_0 = 4 \frac{S(1 - W^2 - S^2)}{[(1+W)^2 + S^2]^2} \sin^2 \alpha_M \text{tg}^2 \alpha_M$$

$$\text{mit } W = \bar{Q}_M \cos \bar{\Delta}_M \quad \text{und} \quad S = \bar{Q}_M \sin \bar{\Delta}_M$$

Mit den bekannten Werten a_0 und b_0 berechnen sich wiederum nach Gl.(29) (S.94) die zu den Meßwerten Q und Δ (Einfallswinkel α) gehörigen Werte $\bar{Q}$ und $\bar{\Delta}$ (E_{s0} und F_{s0} s.Gl.(42) S.101):

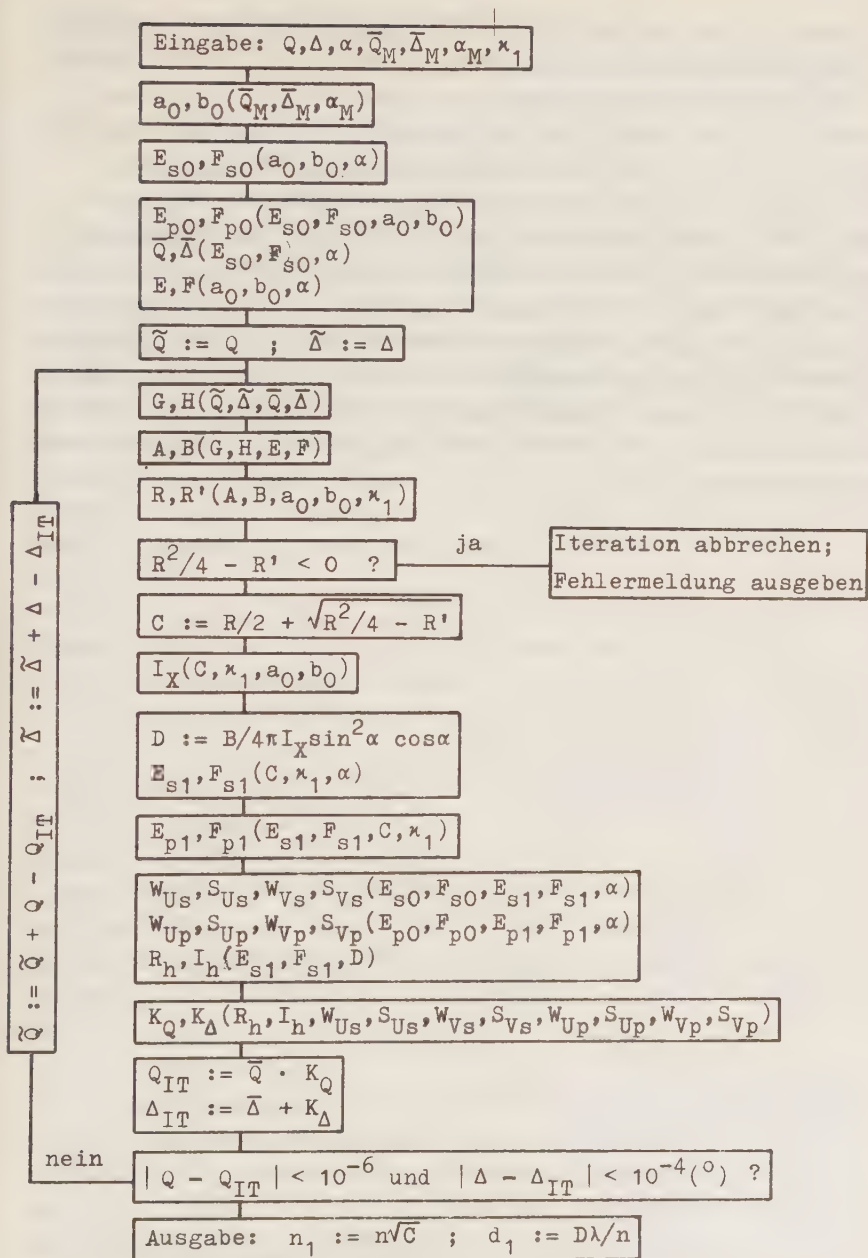
$$\bar{Q} = \sqrt{\frac{(\sin \alpha \operatorname{tg} \alpha - E_{s0})^2 + F_{s0}^2}{(\sin \alpha \operatorname{tg} \alpha + E_{s0})^2 + F_{s0}^2}}$$

$$\bar{\Delta} = \operatorname{Arctg} \frac{F_{s0}}{\sin \alpha \operatorname{tg} \alpha - E_{s0}} + \operatorname{Arctg} \frac{F_{s0}}{\sin \alpha \operatorname{tg} \alpha + E_{s0}}$$

Das vereinfachte Flußdiagramm (s.S.105) zeigt die Reihenfolge, in der die in diesem Abschnitt eingeführten Größen während des Programmablaufs berechnet werden. Die Klammern enthalten die Zwischengrößen, die zur Ausführung des jeweiligen, in diesem Abschnitt dargestellten Rechenschemas bekannt sein müssen. Stehen mehrere, durch Kommata abgetrennte Größen vor einer Klammer, so werden für diese die gleichen Zwischengrößen benötigt; die Rechenschemata können aber verschieden sein. Die Klammern bedeuten also keine Parameterklammern im Sinne einer Algolprozedur^{*}). Bei den Anweisungen, die im Flußdiagramm explizit aufgeführt sind, ist genauso wie bei der Bezeichnung der Variablen auf eine konsequente Algol-schreibweise verzichtet.

Die Abfrage am Ausgangspunkt der Programmschleife (Iterationsvorschrift entsprechend Gln.(41) (S.100)) läßt eine Abweichung der berechneten Werte Q_{IT}, Δ_{IT} („Probe“) von den Meßwerten Q, Δ zu, die weit unterhalb der Meßgenauigkeit liegt (s.S.86 u. 90). Die angegebenen Werte n_1 und d_1 sind deshalb als exakte Lösungen der komplexen Gleichung (28) (S.94) anzusehen. Zur Prüfung auf eine fehlerfreie Programmierung wurden weiterhin einige der maschinell iterativ errechneten Wer-

^{*}) Prozeduren wurden im Programm nur zur Berechnung der $E_{sm}, F_{sm}, E_{pm}, F_{pm}$ (s.S.101) und der $W_{Us}, S_{Us}, \dots, W_{Vp}, S_{Vp}$ (s.S.102) angewandt, da sie an anderen Stellen keine wesentlichen Vereinfachungen mit sich brachten.



Flußdiagramm zur iterativen Berechnung von Brechungsindex n_1 und Dicke d_1 einer dünnen Oberflächenschicht aus ellipsometrischen Daten

tepaare n_1 , d_1 in Gl.(28) (S.94) eingesetzt, wobei sich Übereinstimmung mit den jeweiligen Meßergebnissen Q, Δ ergab.

Das Verfahren konvergierte in allen Fällen, bei denen überhaupt eine Lösung der Gleichung (28) existierte (s. Abschnitt II.2.c). Ein divergentes Verhalten kündigte sich stets durch das Auftreten einer negativen Diskriminante $R^2/4 - R'$ (s.Gl.(39) S.98) an, so daß sich eine einfache Möglichkeit bot, sinnlose Rechenvorgänge von vornherein zu vermeiden. Die im Flußdiagramm angedeutete Stopanweisung war so mit den Laufanweisungen für die Eingabedaten gekoppelt, daß unverzüglich ein neuer Durchlauf mit den nächsten, bereits eingelesenen Eingabedaten gestartet wurde. Ein konvergenter Durchlauf war meist nach 5 bis 10 Iterationsschritten abgeschlossen.

2.Kapitel: Die Durchführung der Versuche

II.2.a) Der Versuchsaufbau

Abb.29 (s. folgende Seite) zeigt in Schnitt- und Aufsichtsbild (weitgehend maßstäblich) die elektrochemische Zelle und ihre bauliche Einbeziehung in einen Teil des ellipsometrischen Systems. Die Anordnung konnte nach Überwindung technischer Schwierigkeiten so ausgebaut werden, daß unter den gleichen elektrochemischen Bedingungen wie bei den Messungen zum Teil I gearbeitet werden konnte. Das ellipsometrische System basiert auf dem Prinzip der subjektiven Beobachtung (Halbschattenvorrichtungen). Ihr Vorteil ist neben der guten Genauigkeit die Sicherheit, die durch den leicht kontrollierbaren Strahlengang (z.B. Ausblendung der Mehrfachreflexe) erzielt wird.

Der Lichtstrahl tritt durch ein Flanglasfenster (F) in die Küvette ein und wird an der Eisen-Meßelektrode (ME) mit einer polierten, ebenen Oberfläche von ca. 2cm x 3cm reflektiert. Nach Durchlaufen des parallelogrammförmigen Prismas gelangt er in den ellipsometrischen Beobachtungsteil, der auf einer entsprechend hochgesetzten Platte (Fernrohrstisch) montiert ist. Das Prisma (s.a.S.81/82) ist an seinen beiden reflektierenden Schrägflächen lichtundurchlässig mit Aluminium bedampft, da sich bei Totalreflexion keine scharf definierten Polarisations-eigenschaften des Prismas einstellten (offenbar infolge Adsorptionsschichten, die sich mit Lufttemperatur und -feuchtigkeit änderten). Die in den Elektrolyten eintauchende untere Schrägfläche ist durch eine getemperte Leguvalschicht (s.S.18) abgedeckt.

Die Platin-Gegenelektrode sitzt in einem dem Elektrolytwechsel dienenden Überlaufsystem und ist gegenüber dem Meßelektrodenraum durch ein Tondiaphragma abgetrennt (s. hierzu und zu weiteren, aus Platzgründen nur angedeuteten Einzelheiten die gleichartigen Einrichtungen der in Abb.4 (S.16) dargestellten Meßzelle). Die $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Bezugselektrode, die mit dem jeweiligen, schwefelsauren Elektrolyten gefüllt ist, befindet sich unmittelbar neben dem Prisma, um den Strahlengang

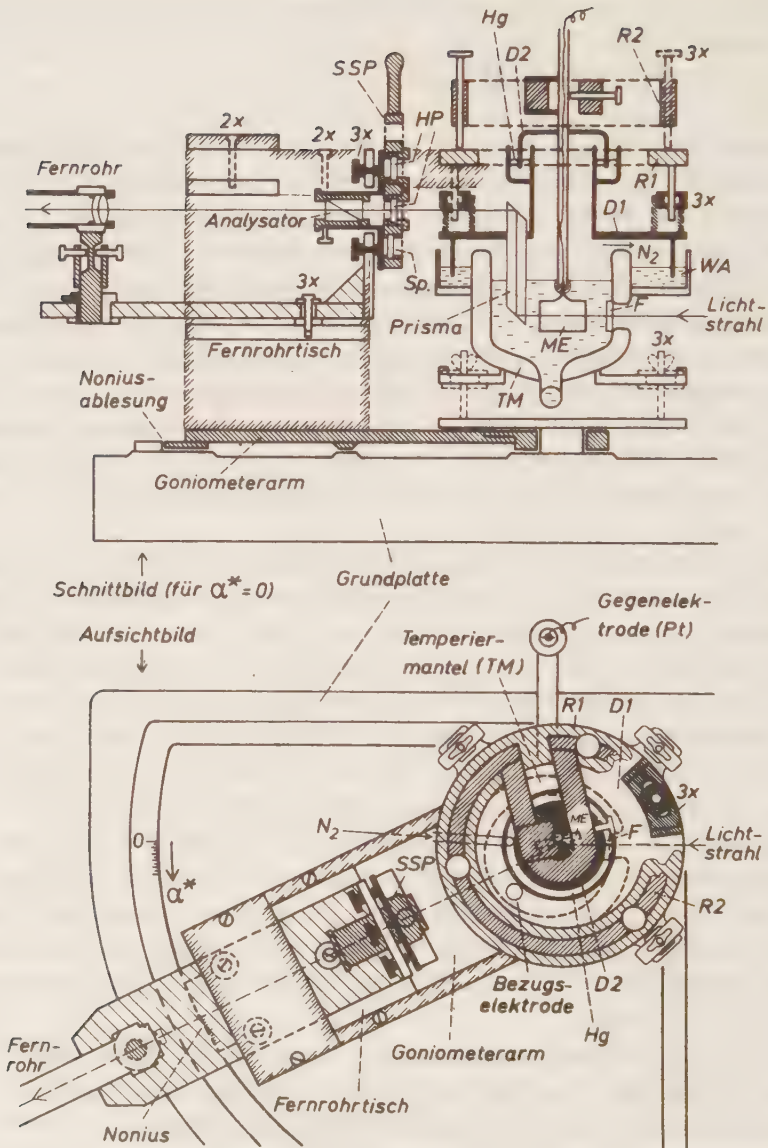


Abb. 29 Die Meßzelle für die ellipsometrischen Untersuchungen am Eisen unter elektrochemischen Bedingungen und der reflexionsseitige optisch-mechanische Aufbau

im Elektrolyten bei keinem der möglichen Einfallswinkel zu stören. Auf der anderen Seite des Prismas mündet im Elektrolyten das Stickstoffeinleitungsrohr (N_2), welches alternierend auch der Einleitung von frischem Elektrolyt in die Küvette dient. Der Elektrolytwechsel erfolgt kontinuierlich durch Spülen mit einem 2l-Vorrat (Küvetteninhalt ca. 200 cm³), wobei der alte Elektrolyt über den freigegebenen Überlauf abfließt (s.S.17). Die Meßelektrode befindet sich also auch während des Elektrolytwechsels unter gleichbleibenden elektrochemischen Bedingungen, wie es für den Erhalt des spiegelnden Oberflächenzustands notwendig ist.

Die Temperierung des Elektrolyten (Bedingungen wie auf S.18 beschrieben) erfolgt durch einen hochgezogenen Temperiermantel (TM) der Küvette (Duranglas). Die elektrische Außenschaltung der elektrochemischen Meßzelle entsprach der in Abb.5 (S.20) dargestellten Anordnung.

Die eigentliche Küvette (s.TM) befindet sich auf einer justierbaren Platte, so daß sie mit ihrem Planglasfenster (F) gegenüber dem einfallenden Strahl feinjustiert werden kann. Im Versuch ist sie (über die angedeuteten Justierschrauben) starr mit einer stabilen Grundplatte verbunden, welche auch die im Strahlengang vorausgehende ellipsometrische Einrichtung (s.w.u.) trägt. Ein zweites in sich starres System bilden der Küvettendeckel D1, die ihn tragende Konstruktion (durch eine Randschraffierung mit wechselnder Strichlänge kenntlich gemacht) und der Fernrohrtisch mit der ellipsometrischen Beobachtungseinrichtung. Das System ruht auf einem Goniometerarm, der in einer mit einem Teilkreis versehenen Ebene der Grundplatte gleitet. Die Drehung des Goniometerarms und damit eine kontinuierliche Veränderung des Einfallswinkels wird durch einen Wasserabschluß (WA) zwischen Deckel D1 und Küvette ermöglicht. (Durch diesen Abschluß verläßt auch der in den Elektrolyten eingeleitete Stickstoff die Küvette.) Die entsprechende Rinne besteht aus Plexiglas und ist außen am Temperiermantel der Küvette angekittet. Dadurch wurde die im Aufsichtsbild erkenntliche exzentrische Anordnung der Glas-küvette (s. TM) zwecks optimaler Ausnutzung des Innenraums möglich. (Die Herstellung größerer Küvetten der verwendeten Art bereitete glastechnische Schwierigkeiten.)

Ebenfalls aus Plexiglas besteht der Deckel D1, der aber an seiner Innenseite mit Leguval (s.S.18) beschichtet ist. Er kann etwas verschoben, verkantet und um seine eigene Achse gedreht werden, wie es zur korrekten Justierung des fest eingekitteten Prismas notwendig ist (s.S.87). D1 hängt über eine entsprechende Justiervorrichtung an einem breiten Ring (R1), der über zwei Träger mit den Seitenwänden des Fernrohrtisches verbunden ist (s. Aufsichtsbild). Die Verschraubung der Träger kann gelöst werden, so daß man durch Abnehmen des Deckelsystems leichten Zugang zur Küvette hat.

Der den Deckel D1 tragende Ring R1 dient gleichzeitig als Justiertisch für die Meßelektrode. Diese bildet zusammen mit dem Deckel D2 und dem Ring R2 über das halternde Glasrohr ein drittes in sich starres System. Der Ring kann auf dem Justiertisch gedreht, sowie etwas verschoben und mit Hilfe der Rändelschrauben von R2 auch verkantet werden. Die Justierungen werden durch einen Quecksilberabschluß (Hg) ermöglicht (Glasaufsatz mit Rinne auf D1).

Zur Beobachtungseinrichtung, also zum drehbaren System Deckel D1 - Goniometerarm gehört eine schwalbenschwanzgeführte Platte (SSP), deren 4 Positionen alternierend in den Strahlengang gebracht werden können. Eine davon ist ein Hilfsspiegel (Sp.), der zur Einstellung des Einfallswinkels α benutzt wird. Zunächst wird der Goniometerarm in die Teilkreisstellung $\alpha^* = 0$ (s. Aufsichtsbild) gebracht und die Meßelektrode durch Verschieben des Ringes R2 aus dem Strahlengang gerückt. Bei dieser Einstellung, die einem Einfallswinkel $\alpha = 90^\circ$ entspricht, wird die Schwalbenschwanzführung so justiert (Druckschrauben mit starken Spiralfedern), daß der Lichtstrahl nach Durchlaufen des Prismas am Hilfsspiegel in sich zurückreflektiert wird. Bei einer Winkelstellung $\alpha^* \neq 0$ des Goniometerarms wird dann die Meßelektrode so im Strahlengang justiert, daß der Lichtstrahl nach Reflexion an der Elektrodenoberfläche und Durchlaufen des Prismas wieder am Hilfsspiegel in sich zurückreflektiert wird. Der Strahl vor dem Prisma (jetzt reflektierter Strahl) hat dann relativ zum Hilfsspiegel und damit auch zum Prisma die gleiche Richtung wie bei der Einstellung $\alpha^* = 0$, er ist aber bezüglich der Achse des Goniometerarms um den Winkel α^* gedreht worden. Da der einfallende

Strahl senkrecht zu dieser Achse, also parallel zur Gleitebene einjustiert ist, und infolgedessen das beschriebene Verfahren stets zu einer entsprechenden Parallelität des reflektierten Strahls führt, ist die Gleitebene des Goniometerarms identisch mit der Einfallsebene, und es besteht die Relation $\alpha^* = 180^\circ - 2\alpha$. α^* kann (mittels eines Halbgradnonius) beliebig zwischen 0 und 90° eingestellt werden, so daß gerade der für ellipsometrische Schichtdickenbestimmungen geeignete Einfallswinkelbereich zwischen $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 45^\circ$ verfügbar ist.

Neben dem Hilfsspiegel und einer Leerbohrung enthält die Schwalbenschwanzplatte die beiden zum Abgleich eines definierten Polarisationszustandes hinter dem Prisma (s.S.83/84 u. S.87/88) verwendeten Halbschattenplatten (HP). Die drehende Halbschattenplatte ist zwischen zwei achromatischen Geradsichtkeilpaaren verkittet, während die doppelbrechende Halbschattenplatte zwischen planparallelen, spannungsfreien Glasplatten gekittet ist, deren Außenflächen mit einer Doppelschichtvergütung (Heraeus) für die verwendete Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ nm}$ bedampft sind. Die Funktion der weiteren optischen Hilfsmittel ist aus Abb.30 (schematisiert) zu ersehen.

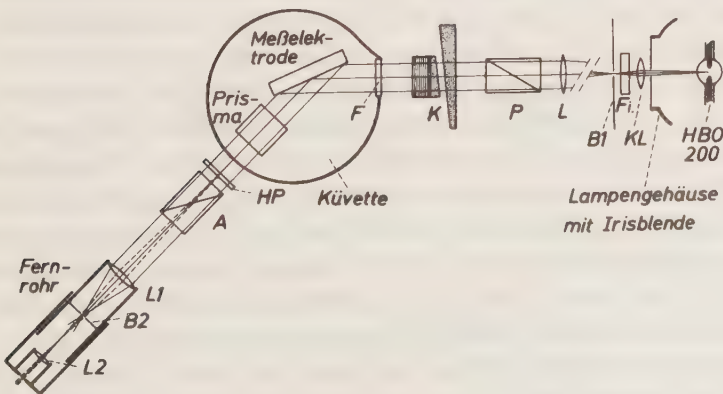


Abb.30 Der vollständige Strahlengang in der ellipsometrischen Versuchsanordnung

Wie bereits aus Abb.29 (S.108) ersichtlich ist, folgt nach dem Prisma und dem Halbschattensystem (HP) im Strahlengang ein Analysator (Glan-Thompsonsches Prisma A), der in jedem Azimut fixiert werden kann, sowie ein Schönrockssches Fernrohr. Die Linse L1 des Fernrohrs mit einer Brennweite von 7,5 cm ist ca. 19 cm von den Halbschattenpositionen entfernt und erzeugt daher in einer Bildweite von ca. 12 cm ein etwas verkleinertes Bild der jeweiligen Halbschattenplatte. Der Halbschattenabgleich erfolgt durch Beobachtung dieses Bildes mittels der Linse L2 bei entsprechend ausgezogenem Tubus (gezeichnete Stellung). Die optische Achse des Fernrohrs wird durch geeignete Vorrichtungen (s.Abb.29) so einjustiert, daß das eintretende Parallelstrahlbündel (ca. 7 mm $\varnothing$) in der Mitte der Irisblende B2 fokussiert wird, die sich in der Brennebene der Linse L1 befindet. Der Lichtpunkt, der eine Abbildung der Lochblende B1 darstellt, enthält bei senkrechter Justierung aller optischen Grenzflächen im Strahlengang neben dem Hauptlicht auch die außerordentlich zahlreichen Lichtanteile, die durch zweimalige Reflexion an allen nur möglichen Paaren von Grenzflächen entstanden sind. Da diese polarisationsmäßig weder dem Hauptlicht entsprechen noch unter sich einheitlich sind, stellen sie bei ihrer nicht unbeträchtlichen Gesamtintensität einen erheblichen Störfaktor dar. Man entfernt sie nach Kohlrausch³⁸⁾ aus dem Beobachtungssystem, indem man die verschiedenen Grenzflächen im Strahlengang bis zu 10' geneigt justiert, was bei Berücksichtigung der Brechung in die jeweilige Platte ohne Auswirkung auf das Meßergebnis bleibt. Die Reflexstrahlen erhalten dadurch gegenüber dem Hauptstrahl eine Neigung um den doppelten Winkel zwischen den beteiligten Flächen. Entsprechend sind die zugehörigen Bildpunkte in der Brennebene von L1 gegenüber dem Bild des Hauptstrahls verschoben. Unter Beobachtung der Bildpunkte mittels L2 (bei verkürztem Tubus) wird die Irisblende in einer solchen Stellung fixiert, daß die Bilder der Reflexstrahlen ausgeblendet bleiben.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe mit 200 Watt Nennleistung (Osram, Typ HBO 200 mit Zündelektrode), deren hohe Lichtstärke eine scharfe Monochromatfilterung zuließ. Das verwendete Filter (Fi.) für die Linie

$\lambda = 546 \text{ nm}$ (Zeiss/Oberkochen, Hg 546) war infolge seiner hohen Absorption bei lichtschwächeren Lampen nicht einsetzbar; andererseits traten mit Filtern von höherem Durchlaßgrad störende Farbwechsel beim Halbschattenabgleich auf. Das Filter befindet sich hinter einer Kondensorlinse (KL), welche den Lichtbogen auf eine Lochblende (B1) abbildet.

Der Blendendurchmesser von 0,5 mm ergibt eine Divergenz von maximal $0,06^\circ$ des Parallelstrahlbündels, welches durch die Linse L in ca. 23 cm Abstand (Brennweite) erzeugt wird. Die linke Seite des Blendenschirms dient zur Beobachtung der Strahlen, die durch einfache Reflexion an den einzelnen optischen Grenzflächen im nachfolgenden Strahlengang entstehen und durch L rückwärts wieder auf dem Blendenschirm fokussiert werden. Sehr gut kann insbesondere das Zusammenfallen von Blendenöffnung und Reflexbild beurteilt werden, wie es bei der Einstürierung des Lichtstrahls senkrecht zum Hilfsspiegel (s.o.) herbeizuführen ist. Entsprechend genau war die damit verbundene Einstellung des Einfallswinkels. Weiterhin wurde der oben erwähnte Parallelverlauf des Lichtstrahls mit der Gleitebene des Goniometerarms herbeigeführt, indem die Blendenhöhe (bei fester Linse L) so einjustiert wurde, daß der Reflex einer auf der Gleitebene senkrecht stehende Fläche mit der Blendenöffnung zusammenfiel. Auch die Einstürierung der optischen Planflächen nach Kohlrausch (s.o.) wurde anhand der Reflexbilder durchgeführt.

Polarisator (Glan-Thompsonsches Prisma P) und Kompensator (K) besitzen zur Messung ihres Azimuts Glaskreise mit $0,1^\circ$ -Teilung. Die Ablesung erfolgt durch vergrößerte Abbildung der beleuchteten Skalen jeweils auf einer Mattscheibe mit zwei Kreuzmarkierungen. Abgebildet werden stets zwei gegenüberliegende Teilkreisstellen, so daß Exzentritäten durch Mittelung der Ablesungen an den beiden entsprechenden Kreuzmarkierungen eliminiert werden können.

Der Nullpunkt des Polarisatorazimuts β ist entsprechend Abb.24 (S.82) durch die Senkrechte auf der Einfallsebene gegeben. Zur Feststellung der zugehörigen Teilkreisablesung wurden der Kompensator und die Meßzelle mit dem Prisma aus dem Strahlengang entfernt, und mit der entsprechend tiefer gesetzten Beobachtungseinrichtung ein an einem Metallspiegel

reflektierter Strahl auf lineare Polarisation hin untersucht. Diese ist nur dann möglich, wenn die Polarisatorachse senkrecht oder parallel zur Einfallsebene steht. Ein Teil der Abb.31 veranschaulicht dies am Beispiel eines Polarisatorazimuts β in der Nähe des Nullpunkts (s-Richtung).

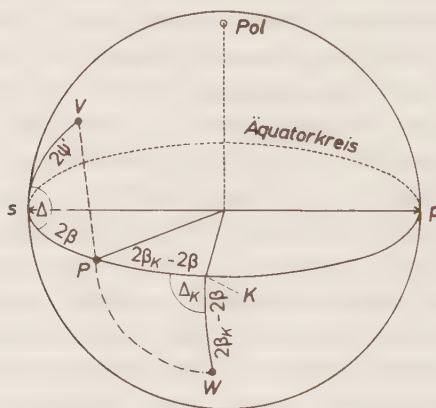


Abb.31 Kugeldarstellung nach Poincaré: Die Entstehung elliptisch polarisierter Wellen V bzw. W aus einer von einem Polarisator (Achse P in Richtung der Schwingungsebene) erzeugten, linear polarisierten Welle durch eine metallische Reflexion mit der Phasenverschiebung Δ bzw. durch die Phasenverschiebung Δ_K eines Kompensators (Achse K)

Wegen $0 < Q = |\operatorname{tg} \psi| / |\operatorname{tg} \beta| < 1$ und $0 < \Delta < \pi$ (s.S.79) führt ersichtlich jeder Wert $\beta \neq 0$ zu einer Abweichung vom Zustand linearer Polarisation. Eine solche Abweichung kann leicht und genau mit der doppelbrechenden Halbschattenplatte (s.S.87) festgestellt werden, sofern die Schwingungsebene des Analysators nur annähernd senkrecht zur Richtung der angestrebten linearen Schwingung (s-Richtung) steht. (Die Analysatorachse wurde durch Beobachtung des unter dem Brewsterschen Winkel an einer Glasfläche reflektierten Lichtstrahls festgestellt).

Die Einstellungen des Einfallswinkels bei den Eichmessungen wurden nach dem auf S.110/111 beschriebenen Verfahren

durchgeführt. (Die dortigen Überlegungen zur Lage der Einfallsebene behalten ihre Gültigkeit, da sie von der speziellen Funktion des Prismas unabhängig sind). Durch Abgleich auf lineare Polarisation wurden jeweils Einzelwerte für den Polarisatornullpunkt ermittelt, die um weniger als $0,05^\circ$ vom (weiterhin verwendeten) Mittelwert abwichen. Die entsprechende Teilkreisablesung wurde zusammen mit den Exzentrizitätskorrekturen (s.o.) zu einer Kurve zusammengefaßt, die die leichte Feststellung irgendeines eingestellten Polarisatorazimuts β nach Ablesung des Teilkreiswinkels an nur einer der beiden Kreuzmarkierungen ermöglichte.

Noch genauer konnte der Teilkreiswinkel ermittelt werden, der dem Azimut $\beta_K = 0$ des Kompensators entspricht. Dazu wurde beim Polarisatorazimut $\beta = 0$ und einer Phasenverschiebung des Kompensators von $\Delta_K \approx \pi/2$ das Licht hinter dem Kompensator auf seinen Polarisationszustand hin untersucht. Anhand von Abb.31 (S.114) überzeugt man sich wieder, daß stets eine elliptisch polarisierte Welle resultiert, solange $\beta_K - \beta$ nicht verschwindet. Die Herbeiführung linearer Polarisation durch Variation von β_K führt also zu $\beta_K = \beta = 0$.

Die Einstellungen des Kompensatorazimuts geschahen mittels einer Justierschraube, die auch den im Versuch ständig eingestellten Wert $\beta_K = 0$ (s.S.82/83) fixierte. Der Polarisator dagegen war mit einem Zahnkranz versehen, so daß sein Azimut mittels einer Schnecke und einer umgelenkten Welle vom Platz des Beobachters (Fernrohr) aus beliebig verändert werden konnte. Auf ähnliche Weise war die Meßspindel des Kompensators zu betätigen, wodurch die verschiedenen, im Versuch notwendigen Phasenverschiebungen des Kompensators eingestellt werden konnten.

Der Kompensator (nach Soleil-Babinet) setzt sich zusammen aus zwei flachen Quarzkeilen, deren Keilkanten der optischen Achse des Quarzes parallel sind und einer ebenfalls in Achsenrichtung geschnittenen planparallelen Platte, deren Dicke im Mittel ebenso groß ist wie die Summe der Keildicken (s. Abb.30 S.111). Die Achsenrichtung der Platte ist senkrecht zu derjenigen der Keile justiert, die hier als Kompensatorachse schlechthin definiert werden soll. Die Platte und der kürzere Keil befinden sich in optischem Kontakt, da andernfalls Zick-

zackreflexionen in der planparallelen Platte auftreten würden, deren Beitrag im Schönrockschens Fernrohr nicht auszu-blenden wäre. (Aus analogen Gründen ist auch der Luftspalt zwischen den Keilen seinerseits schwach keilförmig einju-stiert.)

Entsprechend dem Wellenansatz (24) (S.91) erfährt die senkrecht zur Kompensatorachse polarisierte Lichtkomponente gegenüber der parallel polarisierten Komponente die Phasen-verschiebung:

$$\begin{aligned}\Delta_K &= -2\pi(n_o - n_{ao})d_1/\lambda - 2\pi(n_{ao} - n_o)d_2/\lambda \\ &= 2\pi(n_{ao} - n_o)(d_1 - d_2)/\lambda\end{aligned}$$

Dabei sind d_1 die Summe der Keildicken, d_2 die Dicke der planparallelen Platte sowie n_o und n_{ao} die Brechungsindizes des Quarzes für die Polarisationszustände senkrecht (ordent-licher Strahl) und parallel (außerordentlicher Strahl) zur optischen Achse. Zur Variation von Δ_K kann der längere der beiden Keile durch Drehung einer Meßspindel senkrecht zur Kompensatorachse verschoben werden. Wenn bei der Keilstellung $l(0)$ Gleichheit $d_1 = d_2$ besteht, also $\Delta_K = 0$ ist, so gilt of-fenbar mit dem Keilwinkel ϵ (für beide Keile gleich) $d_1 = d_2 + [1 - l(0)]tge$, also:

$$\Delta_K = \frac{2\pi(n_{ao} - n_o)tge}{\lambda} [1 - l(0)] \stackrel{\text{def.}}{=} \mu[1 - l(0)] \quad (43)$$

Der verwendete Kompensator war eine Spezialanfertigung der Firma B. Halle Nachfl. (Berlin), die auch die sonstigen opti-schen Einzelteile (s.o.) sowie die verwendeten Halbschatten-platten nach entsprechenden Angaben herstellte. Zur Erzielung eines möglichst kleinen Steigungsfaktors μ wurden Keile mit nur ca. $0,25^\circ$ Steigung angefertigt, einem Wert, der es er-laubte, Δ_K gerade noch innerhalb einer Interferenzordnung (2π) zu variieren. Zum präzisen Transport des langen Keils wurde eine geschliffene Meßspindel mit nur 0,25 mm Ganghöhe verwendet, wobei l genauer als auf $1/100$ der Ganghöhe abzule-sen war (1 Trommelumdrehung $\hat{=}$ 100 Skalenteile).

Zur Eichung des Kompensators (s. dazu Kohlrausch ³⁸⁾

S.662) wurden neben der zum „absoluten Nullpunkt“ gehörigen Einstellung $l(0)$ die Werte $l(\pi)$ und $l(-\pi)$ ermittelt, die zu den Phasenverschiebungen $\Delta_K = \pi$ und $\Delta_K = -\pi$ gehören. Aus Abb.32 geht hervor, daß nur bei diesen drei Einstellungen das Licht hinter dem Kompensator linear polarisiert ist.

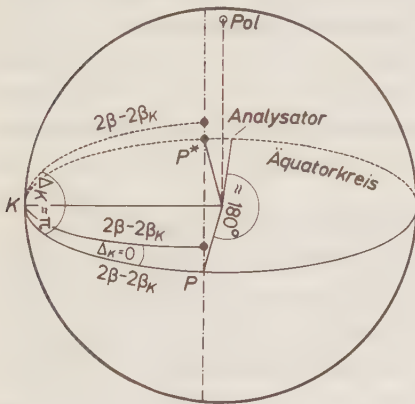


Abb.32

Kugeldarstellung nach Poincaré: Die verschiedenen Polarisationszustände (strichpunktierter Kleinkreis) des Lichts, das durch verschiedene Phasenverschiebungen eines Kompensators K (Azimut β_K) aus dem durch einen Polarisator P (Azimut β) linear polarisierten Licht entsteht.

Für einen empfindlichen Abgleich auf lineare Polarisation ist die Schwingungsebene des Analysators annähernd senkrecht zu den Schwingungsrichtungen P ($\Delta_K = 0$) bzw. P* ($\Delta_K = \pm \pi$) einzustellen (s.S.86). Abb.32 läßt weiterhin erkennen, daß es günstig ist, eine Azimutdifferenz $\beta - \beta_K = \pm 45^\circ$ (Diagonaleinstellung) zwischen Polarisator und Kompensator zu wählen, denn dann werden die auftretenden Elliptizitäten bei kleinen Abweichungen von den Werten $\Delta_K = 0, \pm \pi$ am größten.

Die Auftragung der entsprechend gemessenen Werte $l(-\pi)$, $l(0)$ und $l(\pi)$ gegen die zugehörigen Δ_K ergab eine sehr gute Linearität, so daß der Steigungsfaktor μ des Kompensators mit 0,1 bis 0,2 % Unsicherheit ermittelt werden konnte. Der erhaltene Wert stimmte mit dem auf Grund der Gl.(43) (S.116) berechneten Wert von μ überein. Unbestimmt blieb allerdings zunächst noch das Vorzeichen von μ , da eine vorzeichenmäßig korrekte Zuordnung der beiden Phasenverschiebungen $\Delta_K = +\pi$ und $-\pi$ zu den entsprechenden Werten von l auf Grund des angewandten Meßverfahrens nicht möglich war. Es wurde daher zu-

sätzlich eine orientierende Messung der Phasenverschiebungen Δ durch eine reflektierende Metalloberfläche bei benachbarten Einfallswinkeln α vorgenommen. Wegen $d\Delta/d\alpha < 0$ (s.S.79) und damit $d\delta/d\alpha > 0$ (s.Gl.(18) S.77) mußte ein Vergleich der Kompensatorstellungen $d\Delta_K/d\alpha > 0$ ergeben (s.S.83). Da andererseits nach Gl.(43) (S.116) $d\Delta_K/d\alpha = \mu \cdot dl/d\alpha$ gilt, konnte das richtige Vorzeichen von μ anhand des sich aus dem Versuch ergebenden Vorzeichens von $dl/d\alpha$ ermittelt werden.

II.2.b) Die Verfolgung des Passivschichtaufbaus im stationären Elektrodenzustand

Zur Herstellung der Meßelektroden für die ellipsometrischen Untersuchungen stand weichgeglühtes, vakuumgeschmolzenes Reineisen in Platten von 6 mm Stärke zur Verfügung (Analyse in % : Ni 0,05 ; Mn 0,07 ; Si 0,01 ; Cu 0,07 ; C 0,01 ; P 0,015 ; S 0,01). Die ca. 2x5 cm großen Rohlinge mit einem ausgearbeiteten Ansatzstück von ca. 1 mm Durchmesser (s.Abb. 29 S.108) wurden zunächst auf rotierenden Sandpapierplatten (Struers/Kopenhagen, „Knuth-Rotor“) bis zur Körnung 600 naß vorgeschliffen. Anschließend wurde die Elektrode durch Entfernung der notwendigerweise unebenen Randzonen auf die endgültige Größe von ca. 2x3 cm gebracht. Durch dieses Verfahren konnten ausreichend gute Abbildungseigenschaften des später vom Lichtstrahl ausgeleuchteten Stirnflächenanteils (ca. 0,7x3 cm) herbeigeführt werden.

Zur Vorpolitur wurde die Elektrode in einem schwach gerührten, temperierten Bad aus 200 cm³ Eisessig und 10 cm³ Perchlorsäure (Dichte 1,6 g/cm³) 20 sec bei einer Stromdichte von ca. 0,3 A/cm² elektropoliert. Die Stirnfläche wurde dann auf einer schlag- und vibrationsfrei rotierenden Scheibe (Struers, DP IV mit weichem „Mol“-Tuch) 2 bis 3 min. lang mit Diamantpaste (ca. 1 μ) poliert. Abschließend wurde die gesamte Elektrodenoberfläche mit einem extrem weichen Poliertuch (Winter/Hamburg) von Hand mit der feinsten handelsüblichen Diamantpaste (0,25 μ) nachpoliert. Dieser Polierzcyclus wurde aus den Erfahrungen mit mehreren Reihen von Polierversuchen zusammengestellt, die wegen des besonders kritischen Verhal-

tens von Reineisen bei der Oberflächenpräparierung notwendig waren. Die milde Elektropolitur hinterließ keine Glänzgrübchen, so daß die Diamantpolituren auf den weichen Tüchern (geringe Oberflächen deformation, reduzierte Kratzergefahr) kurz gehalten werden konnten (keine Einlagerung von Schleifkörnern).

Die mit Wasser und Alkohol (p.a.) gereinigte Elektrode wurde mit dem schon bei den früheren Elektroden verwendeten Polyester gießharz in das halternde Glasrohr eingekittet (Randschluß wie auf S.18/19 beschrieben). Dabei wurde auf ausreichend korrekte Geometrie geachtet, um die Justierbarkeit der Elektrode in der Meßzelle (s.Abb.29 S.108) nicht zu gefährden.

Das Einsetzen einer Meßelektrode in die Meßzelle geschah unter vollständig hergestellter potentiostatischer Schaltung und bei einer Sollspannung, die dem gewünschten stationären Ausgangspotential für den nachfolgenden Versuch im passiven Elektrodenzustand entsprach. Die damit erreichte, sofortige Passivierung der sukzessiv in den Elektrolyten eintauchenden Elektrodenzonen beeinträchtigte den spiegelnden Oberflächenzustand nicht. Während der potentiostatischen Einstellung stationärer Verhältnisse wurde der Elektrolyt erneuert; außerdem wurde die Küvette (Eintrittsfenster) und das Prisma justiert, sowie der gewünschte Einfallswinkel α des Lichtstrahls an der Meßelektrode eingestellt. Für die Messungen bei konstantem Einfallswinkel wurde stets mit dem Wert $\alpha = 75^\circ$ gearbeitet, bei dem gerade noch eine einwandfreie Reflexion des gesamten Parallelstrahlbündels an der (beschränkten) Elektrodenoberfläche gewährleistet war. Die Wahl dieses möglichst großen Einfallswinkels erfolgte, weil die Auswirkung einer Oberflächenschicht auf die polarisationsoptischen Meßwerte mit dem Einfallswinkel ansteigt.

Zu Beginn jedes Versuchs wurde eine Reihe wiederholter Ellipsometereinstellungen vorgenommen, um den stationären Ausgangszustand der zu untersuchenden Elektrodenoberfläche möglichst genau zu fixieren. Danach wurde wie bei den im Teil I beschriebenen Versuchen galvanostatisch ein erhöhter Strom I vorgegeben, der nach einer bestimmten Laufzeit auf den Wert $I' = I_0$ (stationärer Ausgangsstrom) zurückgeschaltet wurde.

Die während des galvanostatischen Vorgangs auftretenden Änderungen des Oberflächenzustandes wurden durch ständige Neueinstellungen des Ellipsometers zeitlich verfolgt. Die Korrektheit eines eingestellten Wertepaares l (Meßspindel des Kompensators) und β (Teilkreis des Polarisators) war dabei stets gewährleistet durch die Eigenschaft der beiden Halbschattenplatten, beim unabhängig vorgenommenen Abgleich jeweils zum richtigen Wert der zugehörigen Einstellung (β bzw. l) zu führen, auch wenn infolge der zeitlichen Änderungen die jeweils andere Einstellung (l bzw. β) nicht mehr korrekt richtig war (s.S.87). Ein gewisser Fehler entstand allerdings durch den gemeinsamen Bezug eines gemessenen Wertepaares (l, β) auf den Zeitpunkt der Kompensatoreinstellung (Abgleich der doppelbrechenden Halbschattenplatte), während die Polarisatoreinstellung (Abgleich der drehenden Halbschattenplatte) zeitlich um einige Sekunden vorausging. Die Korrekturen durch eine entsprechende Extrapolation von β fielen jedoch nicht ins Gewicht, da sie klein waren gegenüber dem systematischen Unterschied und der gegenseitigen Streuung zweier nacheinander registrierter Einstellungen.

Nach Abschluß eines Versuches wurde stets durch Mittelung einer größeren Zahl von Einstellungen das Wertepaar l', β' bestimmt, das den (festen) Polarisationszustand des an der Meßelektrode reflektierten Lichtstrahls beschreibt (s.S.81). Die zu einem im Versuch eingestellten Wertepaar l, β gehörigen Polarisationsseigenschaften (Q, Δ) der Elektrodenoberfläche ergaben sich damit auf Grund der Gleichungen S.83 (β' und β im gleichen Quadranten) und Gln.(18) (S.77) zu:

$$Q = |\operatorname{tg} \beta'| / |\operatorname{tg} \beta| \quad \text{und} \\ \Delta = \mu[l' - l(0)] - \mu[l - l(0)] = \mu(l' - l)$$

$l(0)$ ist die zum Kompensatornullpunkt (s.S.116/117) gehörige Meßspindelstellung und μ der Steigungsfaktor des Kompensators (s.Gl.(43) S.116). Aus den erhaltenen Werten Q und Δ wurden dann mit dem zur Verfügung stehenden Digitalrechner (s.S.103) auf Grund des im Abschnitt II.1.d beschriebenen Programms Brechungsindex und Dicke der auf der untersuchten Eisenelektrode vorhandenen Passivschicht berechnet.

Abb.33 (s.S.123) zeigt das Ergebnis zweier Versuche in H_2SO_4 , zusammen mit den jeweils vorgegebenen Stromdichten (bezogen auf die geometrische Elektrodenoberfläche). Das stationäre Ausgangspotential betrug $\epsilon_h = 1,08 \text{ V}$ (wie bei den im Abschnitt I.1.c beschriebenen Messungen), während die Endpotentiale im instationären Zustand in der Nähe von $\epsilon_h = 1,6 \text{ V}$ lagen. (Der für den Beginn der Sauerstoffentwicklung maßgebende Wert von $\epsilon_h = 1,66 \text{ V}$ (s.S.26) wurde in keinem Fall überschritten.) Zwischen dem Eintauchen der Meßelektrode in den Elektrolyten und dem Beginn eines galvanostatischen Experiments wurde nur solange gewartet, bis sich ein annähernd stationärer Strom im potentiostatischen Zustand eingestellt hatte. In dieser Zeit von 2 bis 3 Stunden stieg im allgemeinen der Strom, ausgehend von niedrigen Werten, auf ein annähernd konstantes Niveau an, welches auf Grund der Erfahrungen bei längeren potentiostatischen Laufzeiten als flaches Maximum anzusehen war, mit einem Stromdichtewert, der bei Erreichung völlig stationärer Verhältnisse meist noch um ca. 20 % unterschritten wurde. Die Abwartung eines völlig stationären Ausgangszustandes beeinträchtigte erfahrungsgemäß die optischen Ergebnisse, da bei längeren Laufzeiten stets eine zunehmende Inkonzanz der Polarisationsseigenschaften der Elektrodenoberfläche auftrat, welche sich den ellipsometrischen ^{Effekten} beim Auf- und Abbau der Passivschicht überlagerte. (Beim ersten der in Abb.33 dargestellten Versuche macht sich bereits ein scheinbares Anwachsen der Schichtdicke im stationären Zustand nach dem galvanostatischen Vorgang bemerkbar). Als Ursache wurde zunächst der Aufbau von Sekundärschichten vermutet, bestehend aus abgeschiedenen Verunreinigungen des Elektrolyten oder aus unlöslichen Rückständen des korrodierenden Elektrodenmetalls. Versuche mit vorelektrolysierten Lösungen sowie mit verschiedenen Eisensorten zunehmenden Verunreinigungsgrades brachten jedoch unveränderte Ergebnisse, während andererseits eine polierte Platinelektrode beim gleichen konstanten Potential von $\epsilon_h = 1,08 \text{ V}$ nur äußerst geringe Änderungen der Polarisationsseigenschaften ihrer Oberfläche zeigte, die zudem größenordnungsmäßig den sehr dünnen, eigenen Oxidschichten des Platins entsprachen. Die beobachteten Sekundäreffekte sind daher wahrscheinlich lediglich als Fol-

gen einer Oberflächenverschlechterung der Eisenelektroden in der verhältnismäßig sauren Lösung anzusehen. Der nicht exakt stationäre Ausgangszustand, der zu ihrer Ausschaltung in Kauf genommen wurde, sollte den ellipsometrisch zu verfolgenden Schichtbildungsvorgang nicht wesentlich beeinflussen, da dessen Äquivalentstromdichte $i - i_K$ wegen der Potentialunabhängigkeit der Korrosionsstromdichte i_K (s. Abschnitt I.2.c) nur von der Gesamtstromdichte i und nicht von dem mehr oder weniger stationären Ausgangspotential abhängt.

Mit dem Einschalten des instationären Stroms beginnt die Schichtdicke anzuwachsen, während der Brechungsindex des Schichtmaterials sich im Verhältnis zum Absolutwert ($n_1 \approx 3$; s. Abschnitt II.2.c) nur sehr geringfügig ändert. Letzteres steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß das ^{neu}gebildete Schichtmaterial eine annähernd konstante Zusammensetzung besitzt (s. Schlußabschnitt). Eventuelle Abweichungen von einem zeitlich linearen Schichtwachstumsgesetz sind im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu erkennen.

Bei der Ermittlung der dargestellten Änderungen von Brechungsindex und Schichtdicke wurden zunächst die zugehörigen Absolutwerte berechnet und dann deren Differenzen gegenüber den Anfangswerten gebildet (Mittelwert der Messungen beim stationären Ausgangszustand). Bei den Absolutwertberechnungen wurde im Ansatz für den Brechungsindex ($N_1 = n_1(1 - i\kappa_1)$ - s. Abschnitt II.1.d) $\kappa_1 = 0$ gesetzt. In der zusammenfassenden Tabelle am Ende dieses Abschnitts sind außerdem Werte Δd_1 und Δn_1 aufgeführt, die sich mit $\kappa_1 = 0,1$ berechnen. Die Annahme eines wenig absorbierenden Schichtmaterials beruht auf den im Abschnitt II.2.c dargestellten Versuchsergebnissen.

Bei der Berechnung der Absolutwerte wurde von Polarisations-eigenschaften der schichtfreien Elektrodenoberfläche ausgegangen, die sich auf die Ergebnisse der (ebenfalls im Abschnitt II.2.c dargestellten) Aktivierungsversuche stützen. Mit der Wahl von $\bar{Q}$ und $\bar{A}$ (s.S.94) wurde über den komplexen Brechungsindex $N_0 = n_0 - ik_0$ des reinen Elektrodenmetalls und damit über den Absolutwert von Brechungsindex und Dicke der Passivschicht im stationären Ausgangszustand verfügt. Der Einfluß dieser Bezugswerte auf die durch Differenzbildung erhaltenen Δn_1 und Δd_1 ist gering, wie durch Parallelrechnung

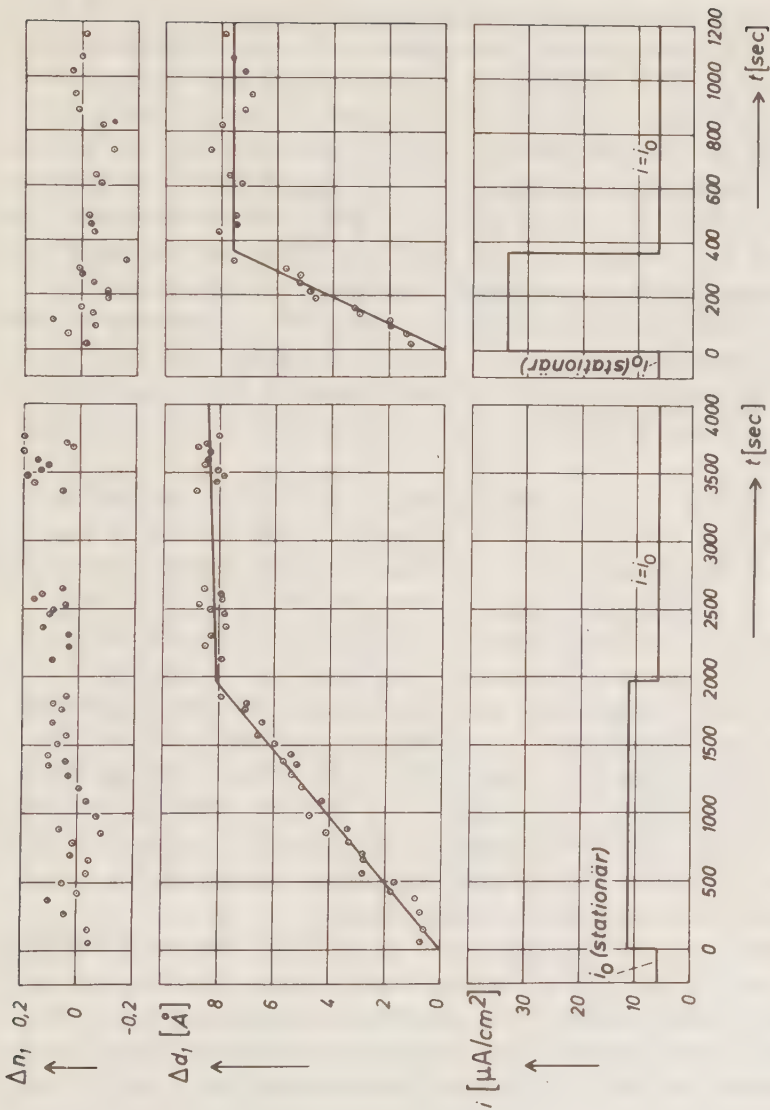


Abb.33 Die zeitlichen Änderungen Δd_1 bzw. Δn_1 von Dicke bzw. Brechungsindex ($n_1 \approx 3$) der Passivschicht bei zwei galvanostatischen Versuchen (s. den Verlauf der Stromdichten) am passiven Eisen in 1n H_2SO_4 ($T = 25^\circ\text{C}$)

mit verschiedenen Wertepaaren $\bar{Q}, \bar{\Delta}$ gezeigt werden konnte. Bei Unterschieden zwischen den Ausgangsschichtdicken von $10 \text{ \AA}$ (etwa $30 \text{ \AA}$ gegenüber $20 \text{ \AA}$) ergaben sich z.B. Unterschiede der berechneten Schichtdickenänderungen von weniger als $0,1 \text{ \AA}$.

Als Brechungsindex des Elektrolyten wurde bei der Auswertung sowohl der Versuche in $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ als auch der in $0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ der Wert $n = 1,34$ eingesetzt, der von den wahren Werten um weniger als $0,5 \%$ abweicht. Entsprechend gering ist der Fehler, der bei der Berechnung der Schichtdicken d_1 und der Brechungsindizes n_1 aus den Ausdrücken $d_1 n / \lambda$ ($\lambda = 546 \text{ nm}$) und n_1^2 / n^2 auftritt. (Im sonstigen Ablauf des Rechenprogramms spielt der explizite Zahlenwert von n keine Rolle, da sämtliche auftretenden Größen in einer geeignet reduzierten Form dargestellt werden konnten - s. Flußdiagramm S.106).

Abb.34 (s. folgende Seite) zeigt die Ergebnisse von zwei Versuchen in $0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$, die analog zu den für $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ beschriebenen durchgeführt und ausgewertet wurden. Das stationäre Ausgangspotential betrug $\epsilon_h = 0,9 \text{ V}$, während die Endpotentiale im instationären Zustand zwischen $\epsilon_h = 1,4 \text{ V}$ und $1,5 \text{ V}$ lagen. Die galvanostatischen Versuche wurden meist 2 Tage nach der Passivierung der Elektroden begonnen; nach dieser Zeit entsprach die Stromdichte in etwa den früher gefundenen stationären Werten (ca. $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ - s. Abschnitt I.2.e). Änderungen der Polarisations-eigenschaften der Elektrodenoberfläche im stationären Zustand, wie sie bei den Versuchen in $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ auftraten, waren in der schwächer sauren Lösung nicht zu beobachten.

Ebenso wie bei den Versuchen in $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ ändert sich auch hier die Schichtdicke praktisch nur während der Laufzeit der instationären Ströme, wobei der Brechungsindex während der gesamten Versuchszeit wiederum annähernd konstant bleibt.

In der Tabelle (S.126) sind zur Orientierung über die Reproduzierbarkeit der ellipsometrischen Ergebnisse und zum Vergleich mit den Ergebnissen der rein elektrochemischen Versuche die in Abb.34 dargestellten Versuche mit einigen Vergleichsmessungen zusammengefaßt. i ist die jeweilige instationäre Stromdichte und Δd (beides bezogen auf die geometrische Elektrodenoberfläche) die während der gesamten Laufzeit

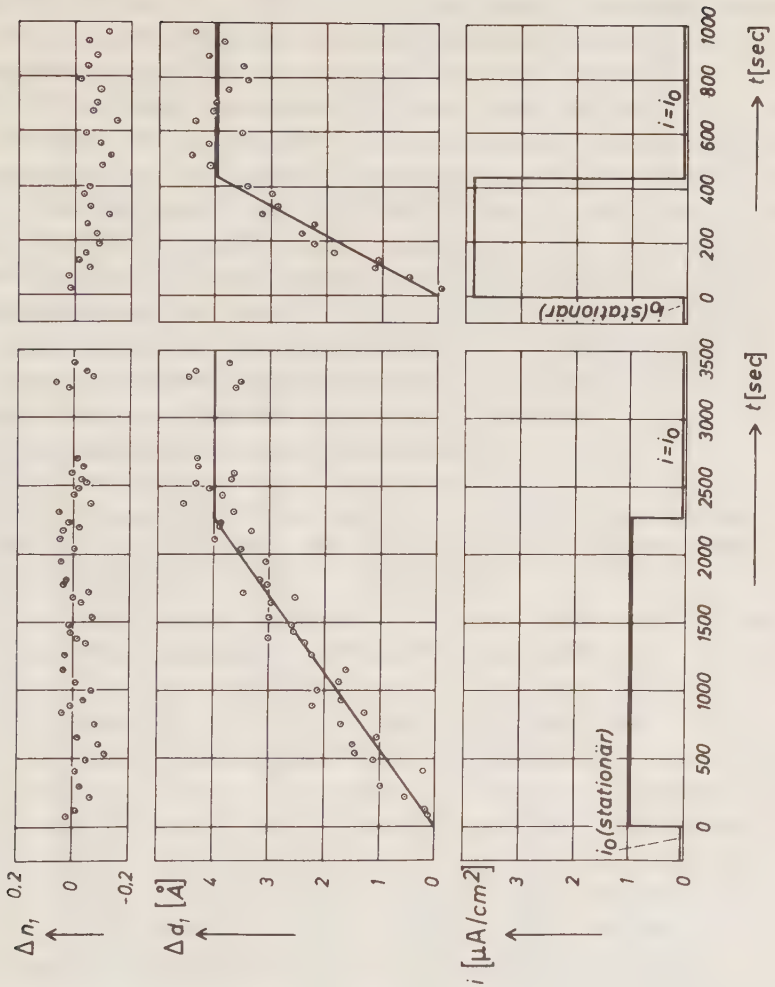


Abb. 34 Die zeitlichen Änderungen Δd_1 bzw. Δn_1 von Dicke bzw. Brechungsindex der Passivschicht des Eisens in $0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($T = 25^\circ\text{C}$)

t der Stromdichte i erfolgte Schichtdickenänderung, wie sie sich aus den Ergebnissen der Korrosionsversuche nach $\Delta d = i(1 - \bar{i}_K/i)tM/zF\rho$ mit dem Äquivalentvolumen $M/z\rho$ von Fe_2O_3 ergibt. Die zur Berechnung benötigten Werte von $\bar{i}_K/i$

wurden für die Versuche in $0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ aus der Ausgleichskurve in Abb.20 (S.70) bei den jeweiligen Werten von i abgelesen. Für die Versuche in $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ ergab sich $\bar{I}_K/i$ ($= \bar{I}_K/I$) aus Abb.15 (S.51), wobei zur Vermeidung eines Fehlers durch den nicht exakt stationären Ausgangsstrom Werte I/I_0 für das Verhältnis aus instationärem und (wahrem) stationärem Strom zugrundegelegt wurden, die sich aus dem zeitlichen Potentialanstieg bei dem jeweiligen galvanostatischen Vorgang unter Benutzung entsprechender, eichmäßig aufgenommener Abhängigkeiten ergaben. Δd_1 und Δn_1 sind die ebenfalls auf die volle Laufzeit t bezogenen, ellipsometrisch ermittelten Änderungen von Schichtdicke und Brechungsindex. Sie sind für $\kappa_1 = 0$ (absorptionsfreies Schichtmaterial) und $\kappa_1 = 0,1$ (n_1 = Realteil des Brechungsindex) berechnet.

Elektrolyt	$i [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$	$\kappa_1 = 0$		$\kappa_1 = 0,1$		coulometrisch
		$\Delta d_1 [\text{\AA}]$	Δn_1	$\Delta d_1 [\text{\AA}]$	Δn_1	$\Delta d [\text{\AA}]$
$1n \text{ H}_2\text{SO}_4$	11,3	8,1	0,07	10,4	0,06	10,4
"	16,2	8,0	-0,01	10,2	-0,02	9,8
"	16,2	8,7	-0,13	11,1	-0,15	11,2
"	30,2	7,3	-0,08	9,6	-0,10	9,0
"	33,6	7,6	-0,04	9,8	-0,05	10,2
$0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$	0,98	4,0	-0,02	5,1	-0,02	4,5
"	1,94	3,6	-0,06	4,5	-0,06	4,3
"	1,94	2,9	0,01	3,6	0,01	3,8
"	3,85	4,0	-0,08	5,2	-0,10	5,1
"	3,86	2,3	-0,01	2,9	-0,01	2,8

Tabelle: Die bei einer Reihe von galvanostatischen Versuchen am passiven Eisen (instationäre Stromdichte i) ermittelten Änderungen der Schichtdicke (ellipsometrisch: Δd_1 , coulometrisch: Δd) und des Brechungsindex des Schichtmaterials (Δn_1 beim jeweils zugrundegelegten Absorptionsparameter κ_1)

Die aus den elektrochemischen Daten berechneten Schichtdickenänderungen sind ersichtlich von der gleichen Größenord-

nung wie die ellipsometrisch ermittelten Werte. Insbesondere stimmen sie im allgemeinen recht gut mit den Werten Δd_1 überein, die mit $\kappa_1 = 0,1$ also unter der Annahme eines geringfügig absorbierenden Schichtmaterials berechnet wurden.

II.2.c) Die Absolutwerte von Passivschichtdicke und Brechungsindex des Schichtmaterials

Zur Ermittlung der absoluten Passivschichtdicke des Eisens wurden die Änderungen der ellipsometrischen Einstellungen beim vollständigen Abbau der Passivschicht verfolgt. Bei jedem Versuch wurden zunächst β und l (s.S.113 u. 116) für den stationären Ausgangszustand durch Mittelung einer größeren Zahl wiederholter Einstellungen bestimmt und sodann zum Zeitpunkt $t = 0$ galvanostatisch eine kathodische Stromdichte i_v vorgegeben. Diese führte zu einer schnellen Aktivierung der Elektrode und gleichzeitig zu einer starken Verstimmung des Halbschattenabgleichs.

Um eine hinreichende Genauigkeit der wichtigen ersten Neueinstellung des Ellipsometers bei schnellstem Arbeiten zu erzielen, wurden aus der Erfahrung mit Vorversuchen die zu erwartenden Werte bereits kurz vor der Aktivierung grob eingestellt, so daß bei der eigentlichen Messung nur noch verhältnismäßig geringe Korrekturen notwendig waren. Die Neueinstellungen von β und l zur Verfolgung der weiteren (langsameren) zeitlichen Änderungen konnten infolge der Auslegung des Halbschattensystems (s.S.87) ohne besondere Maßnahmen unabhängig voneinander vorgenommen werden. Eine Minderung der Einstellgenauigkeit erfolgte durch die in zunehmendem Maße im Gesichtsfeld auftauchenden Gasblasen (Wasserstoffentwicklung an der Elektrodenoberfläche), wobei ein systematischer Fehler durch diesen Effekt jedoch nicht in Rechnung zu setzen ist, da die visuelle Methode die Einstellung an Hand der noch freien Oberflächenbezirke ermöglichte.

Zur Auswertung der erhaltenen zeitlichen Abhängigkeiten $\bar{E}(t)$ und $\bar{I}(t)$ wurden die auf den Ausgangszustand (Q, Δ) bezogenen Größen $|\operatorname{tg} \beta| / |\operatorname{tg} \bar{\beta}(t)| =: q / \bar{q}(t) = \bar{Q}(t) / Q$ und $\mu[1 - \bar{I}(t)] = \delta - \bar{\delta}(t) = \bar{\Delta}(t) - \Delta$ gebildet (s.S.120) und in

Abhängigkeit von t graphisch dargestellt. Abb.35 zeigt die Ergebnisse einer Reihe in $0,01n\ H_2SO_4 + 1n\ Na_2SO_4$ durchgeführter Versuche, bei denen von zwei verschiedenen stationären Elektrodenpotentialen ausgegangen wurde und zur Aktivierung verschiedene kathodische Stromdichtewerte vorgegeben wurden.

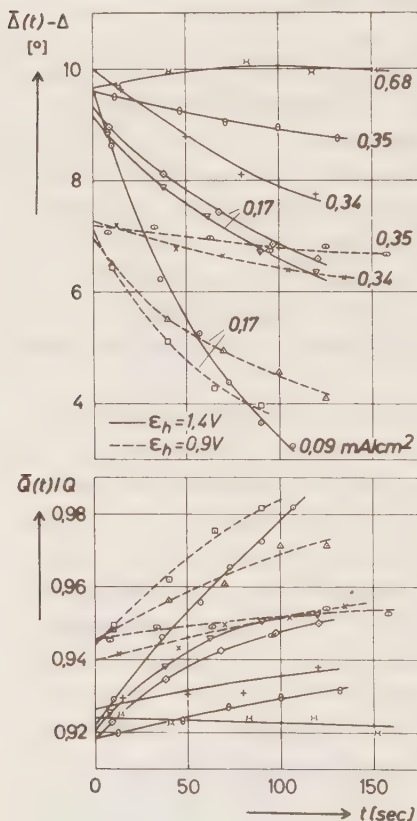


Abb.35

Die auf den Ausgangszustand (Elektrodenpotential $E_h = 1,4\ V$ bzw. $0,9\ V$) bezogenen Änderungen der ellipsometrischen Größen bei der Aktivierung des passiven Eisens in $0,01n\ H_2SO_4 + 1n\ Na_2SO_4$ mit verschiedenen kathodischen Stromdichten ($i_- [mA/cm^2] =$ Zahlenangaben an den einzelnen Kurven)

Jedem Wertepaar $\bar{Q} < Q$ und $\bar{\Delta} > \Delta$ entspricht nach der Theorie (bei dem praktizierten Einfallswinkel von $\alpha = 75^\circ$) ein Oberflächenzustand, der aus dem Ausgangszustand durch Abbau einer Oberflächenschicht mit einem größeren Brechungsindex aus dem des Elektrolyten hervorgeht. Umgekehrt entspricht die bei zunehmender Laufzeit des kathodischen Stroms im allgemei-

nen stattfindende Vergrößerung von $\bar{Q}$ bei Abnahme von $\bar{\Delta}$ einem sekundären Schichtbildungsvorgang. Dieser tritt um so stärker auf, je kleiner der Betrag der kathodischen Stromdichte i_- ist. Die Extrapolation der ermittelten zeitlichen Abhängigkeiten auf den Zeitpunkt $t = 0$ (Einschaltung des aktivierenden Stroms) ergibt jedoch Werte $\bar{Q}(0)/Q^*$ und $\bar{\Delta}(0) - \Delta$, die bei konstantem Ausgangspotential offensichtlich nicht mehr systematisch von i_- abhängig sind. Entsprechend sind die mit diesen extrapolierten Werten berechneten, abgebauten Schichtdicken innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von dem speziellen Aktivierungsvorgang, insbesondere also auch von den je nach Stromdichtewert i_- in verschieden starkem Maße beteiligten Fehlerfaktoren wie Wasserstoffentwicklung, Anätzung der Elektrodenoberfläche oder Diffusionsschichten vor der Oberfläche. Da weiterhin nicht anzunehmen ist, daß stets nur ein bestimmter Teil der Passivschicht abgebaut wird ^{**}) oder daß in unendlich kurzer Zeit ($t = 0$) vergleichbare Sekundärschichten aufwachsen, sind somit die aus $\bar{Q}(0)/Q$ und $\bar{\Delta}(0) - \Delta$ berechneten Schichtdicken mit guter Sicherheit als die zum jeweiligen passiven Ausgangszustand gehörigen Absolutwerte der Schichtdicke anzusehen. In Übereinstimmung mit der Oxidschichttheorie der Passivität (s.S.10) liefern die für die beiden Ausgangspotentiale deutlich getrennten Wertebereiche

^{*}) Streng genommen muß beachtet werden, daß $\bar{Q}(t)$ tatsächlich nicht dem Zeitpunkt t (Messung von $\bar{\Delta}$ durch Abgleich der doppelbrechenden Halbschattenplatte), sondern dem etwas früher liegenden Zeitpunkt des Abgleichs der drehenden Halbschattenplatte zuzuordnen ist (s.S.87/88). Dies wurde näherungsweise berücksichtigt, indem die für die Schichtdickenberechnung verwendeten Werte von $\bar{Q}/Q$ nicht durch Extrapolation auf $t = 0$, sondern auf den Zeitpunkt $t = 5$ sec ermittelt wurden.

^{**}) Ob die inneren Schichtdickenbereiche aufgelöst oder zu metallischem Eisen reduziert werden, ist für das ellipsometrische Verfahren belanglos, da in beiden Fällen die Polarisationsseigenschaften ($\bar{Q}, \bar{\Delta}$) des reinen Metalls gemessen werden.

von $\bar{Q}(0)/Q$ bzw. $\bar{\Delta}(0) - \Delta$ unterschiedliche Schichtdicken, wobei sich für das höhere Potential größere Dicken ergeben.

Zur strengen Berechnung der Schichtdicken (s. Abschnitt II. 1.d) wurden die Polarisationsseigenschaften Q, Δ im passiven und $\bar{Q} = \bar{Q}(0)$, $\bar{\Delta} = \bar{\Delta}(0)$ im schichtfreien Elektrodenzustand einzeln dargestellt, indem jeweils nach Abschluß eines Versuches durch eine größere Zahl von Einstellungen der Polarisationszustand (β', l') des reflektierten Strahls bestimmt und damit $Q = |\operatorname{tg} \beta'| / |\operatorname{tg} \beta|$; $\Delta = \mu(l' - l)$; $\bar{Q} = Q[\bar{Q}(0)/Q]$ und $\bar{\Delta} = \Delta + [\bar{\Delta}(0) - \Delta]$ berechnet wurden (s. S. 120). In der folgenden Tabelle sind die absoluten Schichtdicken d_1 und die zugehörigen Realteile n_1 des Brechungsindex des Schichtmaterials zusammengestellt, die sich jeweils aus diesen Einzelwerten für die in Abb. 35 (S. 128) dargestellten Versuche ergeben (i_- = jeweilige Aktivierungsstromdichte). Als Absorptionsparameter (s. S. 98) sind $\kappa_1 = 0$ und $\kappa_1 = 0,1$ zugrunde gelegt.

$\epsilon_h [V]$	$i_- [\text{mA/cm}^2]$	$\kappa_1 = 0$		$\kappa_1 = 0,1$	
		$d_1 [\text{\AA}]$	n_1	$d_1 [\text{\AA}]$	n_1
1,4	0,09	30,2	3,19	36,7	2,74
1,4	0,17	31,1	3,13	38,7	2,66
1,4	0,17	32,0	3,09	39,8	2,63
1,4	0,34	31,5	3,34	39,2	2,87
1,4	0,35	33,4	2,97	42,8	2,42
1,4	0,68	31,3	3,12	38,6	2,64
0,9	0,17	21,6	3,29	26,4	2,84
0,9	0,17	21,8	3,32	26,6	2,88
0,9	0,34	24,1	3,17	29,8	2,71
0,9	0,35	22,1	3,21	26,8	2,75

Als Mittelwert der Schichtdicken und Brechungsindizes für die beiden verschiedenen stationären Ausgangspotentiale ergibt sich aus den Einzelwerten der obigen Tabelle:

$\epsilon_h [V]$	$\kappa_1 = 0$		$\kappa_1 = 0,1$	
	$d_1 [\text{\AA}]$	n_1	$d_1 [\text{\AA}]$	n_1
1,4	31,6	3,14	39,3	2,66
0,9	22,4	3,25	27,4	2,80

Unter der Annahme, daß die Differenz der beiden Potentiale ausschließlich einem elektrischen Feld in dem beim höheren Potential zusätzlich vorhandenen Passivschichtbereich entspricht, ergeben sich aus den obigen Werten Feldstärken von $\Delta\epsilon_h/\Delta d_1 = 5,4 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ bzw. $4,2 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ für $\kappa_1 = 0$ bzw. $0,1$. Diese Werte sind von der gleichen Größenordnung wie die im Abschnitt I.2.c aus elektrochemischen und analytischen Ergebnissen errechneten Feldstärken.

Bei den zur Bestimmung der Absolutschichtdicken des passiven Eisens in $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ angestellten Versuchen wurden ähnliche Größenordnungen gefunden wie bei den bisher beschriebenen Messungen in dem weniger sauren Elektrolyten. Infolge der stärkeren Anätzung der Elektrodenoberfläche und der stärkeren Wasserstoffentwicklung waren jedoch die ellipsometrischen Einstellungen nach der Aktivierung in $1n \text{ H}_2\text{SO}_4$ verhältnismäßig unsicher, so daß die berechneten Schichtdicken insbesondere keine klare Potentialabhängigkeit mehr erkennen ließen. Z.B. ergaben sich bei drei Aktivierungsversuchen, die im Anschluß an die galvanostatischen Versuche (s. Abschnitt II. 2.b) bei stationären Endpotentialen zwischen $\epsilon_h = 1,4 \text{ V}$ und $1,45 \text{ V}$ durchgeführt wurden, die folgenden Wertepaare für Schichtdicke und Brechungsindex ($\kappa_1 = 0$): $27,4 \text{ \AA}$ und $3,59$; $24,4 \text{ \AA}$ und $3,24$; $28,2 \text{ \AA}$ und $3,28$. Bei einem Versuch mit dem potentiostatisch eingestellten Ausgangspotential $\epsilon_h = 1,53 \text{ V}$ wurden entsprechend $d_1 = 25,6 \text{ \AA}$ und $n_1 = 3,27$ erhalten, während zwei Vergleichsversuche bei $\epsilon_h = 1,08 \text{ V}$ die Wertepaare $22,2 \text{ \AA}$ und $3,19$; $20,5 \text{ \AA}$ und $3,55$ ergaben.

Die bisher gemachten Annahmen über die optische Absorption des Passivschichtmaterials ($\kappa_1 = 0$ bzw. $0,1$) entsprechen der Vorstellung, daß die Elektronenleitfähigkeit der angenommenen Eisenoxide klein gegenüber derjenigen des reinen Metalls ($\kappa_1 \approx 1$) ist (s. dazu z.B. J.Koenigsberger³⁹). Die entsprechend berechneten Werte von n_1 (s. Tabelle S.130) liegen im Bereich der in der Literatur für Fe_2O_3 bzw. mehr oder weniger desoxydierte Fe_2O_3 -Phasen (Sosmann u. Hostetter⁴⁰) angegebenen Brechungsindizes. Andererseits kann auch aus rein ellipsometrischen Ergebnissen auf die Richtigkeit der angenommenen Größenordnung geschlossen werden. Dazu sind in Abb.36 (s.folgende Seite) für den praktizierten Einfallswinkel $\alpha = 75^\circ$ und

den Brechungsindex $n = 1,34$ des Elektrolyten die Polarisations-eigenschaften (Q, Δ) dargestellt, die sich bei systematischer Variation der Parameter d_1 , n_1 und κ_1 ergeben. Die zugrundegelegten Werte $\bar{Q}, \bar{\Delta}$ der schichtfreien Oberfläche ($d_1 = 0$) entsprechen dem mittleren Ergebnis der durchgeführten Aktivierungsversuche. Die Q, Δ wurden mit Hilfe des zur Verfügung stehenden Digitalrechners auf Grund eines geeigneten Algol-Programms berechnet, welches aus den im Abschnitt II.1.d entwickelten Rechenschemata aufgebaut wurde.

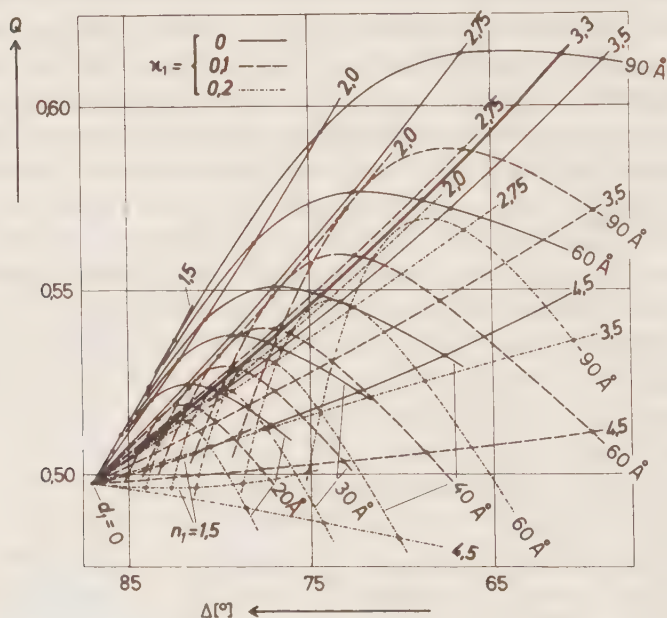


Abb.36 Die optischen Polarisations-eigenschaften (Q, Δ) einer schichtbedeckten Eisenoberfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke (Parameterwerte in Å-Einheiten), dem Realteil n_1 (dimensionslose Parameterwerte) des komplexen Brechungsindex $N_1 = n_1(1 - i\kappa_1)$ und dem Absorptionsparameter κ_1

Als wesentliches Ergebnis läßt sich konstatieren, daß es Bereiche der $Q-\Delta$ -Ebene gibt, denen eine Oberflächenschicht

mit einem vernünftigen Brechungsindex nur dann zugeordnet werden kann, wenn κ_1 nicht zu groß angenommen wird. Insbesondere muß für das Schichtmaterial $\kappa_1 < 0,2$ sein, wenn zu einem gemessenen Wertepaar Q, Δ zunächst unter der Annahme $\kappa_1 = 0$ ein Brechungsindex n_1 errechnet wurde, der unterhalb des Wertes 3,3 liegt. Dies ist aber bei den erhaltenen Meßergebnissen im allgemeinen bereits der Fall (s. Mittelwerte und Einzelwerte in den Tabellen S. 126 u. 130). In Übereinstimmung mit dieser Einschränkung der möglichen Absorptionswerte steht die bei der Berechnung der Schichtdicken und Brechungsindizes aus den gemessenen Q, Δ beobachtete Tatsache, daß das angewandte Iterationsverfahren (s. Abschnitt II.1.d) für $\kappa_1 > 0,1$ im allgemeinen bereits nicht mehr konvergierte.

Die zur Verfügung stehenden Rechenhilfsmittel ermöglichten weiterhin auf verhältnismäßig einfache Weise die Prüfung der Frage, inwieweit aus polarisationsoptischen Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln α weitere Aufschlüsse über die Konstanten der untersuchten Passivschichten des Eisens^{zu}Verhalten sind. Neben einem Wertepaar Q, Δ bei $\alpha = 75^\circ$ wurde dazu ein während des gleichen Versuchs beim Elektrodenpotential $\epsilon_h = 1,4$ V ($0,01n$ H_2SO_4 + $1n$ Na_2SO_4) gemessenes Wertepaar Q, Δ bei $\alpha = 65^\circ$ ausgewertet. (In diesem Einfallswinkelbereich ändern sich^{die} Polarisationseigenschaften besonders stark, insbesondere unterscheiden sich z.B. die Werte Δ für $\alpha = 65^\circ$ und 75° um ca. 40° .) Abb. 37 (s. folgende Seite) zeigt die Ergebnisse für Schichtdicke und Brechungsindex, die sich aus den beiden Wertepaaren bei systematischer Variation der möglicherweise zugrunde liegenden Polarisationseigenschaften der schichtfreien Metalloberfläche ($\bar{Q}, \bar{\Delta}$ bezogen auf $\alpha = 75^\circ$) mit den beiden Werten $\kappa_1 = 0$ bzw. $0,1$ ergaben. Man erkennt, daß die für die beiden verschiedenen Einfallswinkel auftretenden Unterschiede der d_1 und n_1 bei keinem der wahrscheinlichen Werte von κ_1 innerhalb des durchgerechneten Variationsbereichs von $\bar{Q}$ und $\bar{\Delta}$ zum Verschwinden zu bringen sind. Wahrscheinlich würde die Fortsetzung des Verfahrens schließlich zu einer Übereinstimmung bei hohen Werten von d_1 und n_1 führen (s. den Trend in Abb. 37), jedoch wären solche Werte kaum als verlässlich anzusehen. Da zur Korrektur geringer Differenzen der d_1 und n_1 ersichtlich stets eine verhältnismäßig gro-

kitteten Planglasfensters für den Lichteintritt in die Meßküvette erklärt werden *). Dieser Mangel der Meßküvette, der sich bei Vergleichsmessungen zwischen freiem Strahlengang (ausgebaute Küvette) und Strahlengang wie in Abb.29 (S.108) (leere Küvette) zeigte, ist für den systematischen Fehler der Meßanordnung bestimmend. Andere Fehlerquellen waren infolge der Auslegung der Apparatur von vornherein unterbunden (mehrfach reflektiertes Licht, inhomogenes Gesichtsfeld durch Strahldivergenz oder unebene Elektrodenoberfläche, Einfluß der optischen Elemente im reflektierten Strahl - s. Abschnitte II.1.b, II.2.a und II.2.b), oder ihr Einfluß lag in der Größenordnung der zufälligen Meßfehler (Einstellung des Einfallswinkels, Eichwerte von Polarisator und Kompensator - s. Abschnitt II.2.a).

Der Einfluß des doppelbrechenden Eintrittsfensters auf die ellipsometrischen Ergebnisse resultiert aus einer Abhängigkeit der Polarisationsseigenschaften des Fensters vom Polarisationszustand des durchtretenden Lichtstrahls (s.S.80). Bei den praktizierten Berechnungen von Schichtdicken und Brechungsindizes aus nicht zu großen Änderungen der ellipsometrischen Einstellungen wird ein entsprechender Fehler jedoch noch weitgehend kompensiert, da die Polarisierung des einfallenden Lichtstrahls nur wenig geändert wurde und die Doppelbrechung absolut gering ist. Ein Maß für den Fehler, mit dem z.B. die Ergebnisse der Aktivierungsversuche behaftet sind, ergibt sich aus den extrapolierten Änderungen der Q und Δ beim Abbau der Passivschicht (z.B. Änderung von Δ um maximal 10° - s. Abb.35 S.128) im Vergleich mit den erheblich größeren Änderungen der Polarisationsseigenschaften (Änderungen

*) Eine gewisse Doppelbrechung ist bei der dicht schließenden Einkittung eines Fensters kaum zu vermeiden, da erfahrungsgemäß geringste Spannkkräfte bereits zu deutlichen Halbschattenverstimmungen führen (Experimente mit dem isolierten Fenster). Das Fenster wurde in der Küvettenöffnung nach anfänglichen Versuchen mit Leguval (s.S.18) mit kaltgehärtetem Araldit fixiert, welches infolge seines kleinen Polymerisationsschwundes zu geringeren Spannungen führte.

von Δ um ca. 40°) bei der praktizierten Änderung des Einfallswinkels und dem dabei aufgetretenen Fehler der berechneten Schichtdicken und Brechungsindizes. Wie Berechnungen unter Zugrundelegung einer entsprechenden Achsenlage und Phasenverschiebung des verspannten Fensters ergaben, ist bei den Aktivierungsversuchen mit einem unterlaufenen Fehler zu rechnen, der nur einen Bruchteil der für die verschiedenen Einfallswinkel aufgetretenen Unterschiede der d_1 und n_1 beträgt und der damit in Anbetracht der Streuung der Einzelergebnisse kaum noch eine Rolle spielt. Noch kleiner sind die in Frage kommenden Fehler für die im Abschnitt II.2.b dargestellten Ergebnisse, da die zugehörigen Änderungen von Δ nur wenige Grad betrugen.

Schluß: Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die folgende Zusammenstellung gibt in einer dem Aufbau der Arbeit entsprechenden Reihenfolge einen Überblick über die wichtigsten Informationen, die aus den durchgeführten Versuchen zur Passivität des Eisens erhalten wurden. Sofern nichts anderes vermerkt ist, beziehen sich die einzelnen Punkte gleichermaßen auf die Ergebnisse der Parallelversuche mit den Elektrolyten $1n\ H_2SO_4$ und $0,01n\ H_2SO_4 + 1n\ Na_2SO_4$.

- 1) Die Änderung $\Delta\epsilon$ des stationären (Stromdichte i_0) Elektrodenpotentials, die durch die zwischenzeitliche Vorgabe einer instationären Stromdichte i (Laufzeit t) herbeigeführt wird, ist auch bei Konstanzhaltung von $(i-i_0)t$ eine Funktion von i (quantitativ reproduzierbare Messungen nur in $1n\ H_2SO_4$).
- 2) Die instationäre Korrosionsstromdichte i_K und die stationäre Korrosionsstromdichte i_{OK} sind verschieden. Die Messung von i_K ergibt eine starke Abhängigkeit von der Gesamtstromdichte i .
- 3) Wie die stationäre ist auch die instationäre Korrosionsstromdichte i_K bei konstanter Gesamtstromdichte i innerhalb eines gewissen Bereichs potentialunabhängig.
- 4) Im praktizierten Potentialbereich (konstante Korrosionsstromdichten) sind als Korrosionsprodukte im stationären wie im instationären Zustand nur Fe^{3+} -Ionen nachweisbar.
- 5) Die durch die Korrosionsmessungen experimentell gesicherten Schichtdickenänderungen im instationären Zustand sind sehr gering.
- 6) Das sukzessive Schichtdickenwachstum im instationären Zustand läßt sich ellipsometrisch verfolgen. Die gemessenen Schichtdickenänderungen sind mit den elektrochemisch ermittelten Werten vereinbar.
- 7) Der ellipsometrisch ermittelte Absolutwert der Passivschichtdicke liegt in der Größenordnung von 20 bis $40\ \overset{O}{A}$.
- 8) Die optische Absorption des Schichtmaterials ist gering. Der (hohe) Brechungsindex entspricht annähernd

dem von Fe_2O_3 bzw. den sehr ähnlichen Werten von Mischoxiden aus Fe_2O_3 und einem gewissen Anteil an Fe_3O_4 .

Die unter Punkt 1 angeführten Ergebnisse der Potentialmessungen in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ lassen sich durch eine Abhängigkeit $\Delta e\{q(i-i_0)t\}$ darstellen, wobei q von der instationären Stromdichte i abhängig ist (s.S.25). Die Größe $q(i-i_0)t$ kann als Elektrizitätsmenge gedeutet werden, die bei dem zwischenzeitlichen, instationären Vorgang in der Passivschicht des Eisens gespeichert wird. Diese Elektrizitätsmenge wurde andererseits als $\int (i-i_K)dt$ für verschiedene Stromdichten i auf Grund der gemessenen Korrosionsstromdichten i_K (Punkt 2) bestimmt. Die hieraus resultierende Funktion $q(i)$, die Ausdruck der Stromdichteabhängigkeit von i_K ist, steht in Übereinstimmung mit der auf Grund der Potentialmessungen festgestellten Stromdichteabhängigkeit von q (s.Abb.17 S.56).

Zur detaillierten Beantwortung der Frage nach dem Verbleib der gespeicherten Elektrizitätsmenge sowie zur weiteren modellmäßigen Diskussion der Versuchsergebnisse wird im folgenden die Vetterische Passivitätstheorie auf der Basis der Thermodynamik von Oxidelektroden^{5,14)} zugrunde gelegt. Diese Theorie erlaubt die Einordnung der verschiedenen Befunde in ein weitgehend geschlossenes Bild, so daß sie trotz der geringen Schichtdicken (Punkt 7) offenbar auch für die Verhältnisse beim passiven Eisen noch in ausreichender Näherung gültig ist.

Zur Aufrechterhaltung einer Stromdichte i bedarf es nach Vetter¹⁶⁾ innerhalb der Passivschicht eines elektrischen Feldes, welches von der Zusammensetzung des Oxides FeO_n in den verschiedenen Schichtbereichen, also der Variablen $n(x)$ abhängt (x = Koordinate in Richtung der Flächennormale). Dieses Feld $E(n,i) = -d\varphi/dx$ (φ = Galvanipotential) muß andererseits einem Gefälle des chemischen Potentials μ_e der Elektronen im Oxid entsprechen. Im stationären Zustand wird nämlich das thermische Gleichgewicht der Elektronen zwischen Metall und Oxid nicht belastet (s.S.9), so daß das elektrochemische Potential der Elektronen $\eta_e = \mu_e - F\varphi$ an jedem Ort x in der Schicht konstant ist und demnach $d\mu_e/dx - Fd\varphi/dx$ identisch verschwindet. Da auch μ_e von der jeweiligen Zusammensetzung des Oxides abhängig ist, erhält man mit der Strom-

dicke $i = i_0$ im stationären Zustand für $n(x)$ die Bedingung:

$$\frac{dp_e(n)}{dx} = - F \cdot E(n, i) \quad (44)$$

Zusammen mit der Anfangsbedingung $n_0 = 0$ für einen Ort x_0 im reinen Metall legt diese Differentialgleichung eine Funktion $n(x)$ fest, die nur noch von dem Stromdichteparameter i abhängig ist. Bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen mit gleicher Stromdicke $i = i_0$, entsprechend den durchgeführten Versuchen, ist somit als einzige Veränderung der Passivschicht eine Veränderung des Wertebereichs der Funktion $n(x)$, also eine Schichtdickenänderung möglich. Eine zwischenzeitlich gespeicherte Elektrizitätsmenge $\int (i - i_K) dt$ (s.o.) findet sich also ausschließlich in Form neu gebildeten Schichtmaterials wieder, und eine Potentialerhöhung entspricht (bei der praktisch unveränderten Potentialdifferenz an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt - s.w.u.) ausschließlich einem elektrischen Feld innerhalb des neu gebildeten Schichtbereichs. Damit erhalten die in den Abschnitten I.2.d und I.2.e durchgeführten Berechnungen von Schichtdickenänderungen und Feldstärken ihre Berechtigung.

Die berechneten Schichtdickenänderungen tragen, da sie coulometrisch unter Bezug auf die geometrische Elektrodenoberfläche ermittelt wurden, den Charakter einer „Wägedicke“⁴¹⁾, die sich von der wahren Dicke um den Oberflächenfaktor σ unterscheidet. Bei einem Vergleich mit den ellipsometrisch gefundenen Werten (Punkt 6 und 7) hat man sich entsprechend nach dem Charakter der „polarisationsoptischen Schichtdicke“ zu fragen. Diese wird zweifellos ebenfalls Parameter enthalten, die mit den Mikrorauigkeiten der bei der Ellipsometrie verwendeten Elektroden zusammenhängen.

Das an den polierten Elektrodenoberflächen reflektierte Licht erwies sich bei den Versuchen stets als scharf gebündelt und nur von einem geringen Streulichtanteil begleitet. Daraus ergibt sich nach der Beugungstheorie, daß eine Wellenebene des einfallenden Lichts nach der Reflexion nur in geringem Maße deformiert ist und zwar um Werte, die klein gegen die Wellenlänge des verwendeten Lichts sind. Entsprechend ge-

ring müssen auch die lokalen Höhenunterschiede auf der reflektierenden Oberfläche sein, da sie sich von den Gangunterschieden der reflektierten Lichtbündel nur um den Faktor $2\cos\alpha$ unterscheiden (α = Einfallswinkel). Zieht man daraus den Schluß auf eine auch submikroskopisch weitgehend glatte Elektrodenoberfläche, so wären die coulometrisch und die ellipsometrisch bestimmten Schichtdickenänderungen ohne weiteres vergleichbar, da sie annähernd den wahren Werten entsprechen würden. Die Annahme würde auch den scharfen Polarisationszustand des reflektierten Lichts erklären, dessen Zustandekommen bei einer aus vielen gegeneinander geneigten Flächenelementen zusammengesetzten Oberfläche nur schwer verständlich wäre. Die Reflexion der Huygensschen Elementarwellen geschähe dann nämlich unter den verschiedensten Einfallswinkeln, was allein schon auf Grund der Winkelabhängigkeit der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten zu einer beträchtlichen Streuung der Polarisationszustände führen würde. Dann sollten aber bei den ellipsometrischen Einstellungen lediglich sehr unscharfe Mittelwerte auftreten, was im Gegensatz zur Versuchserfahrung steht.

Wenn die Annahme einer glatten Elektrodenoberfläche nicht erfüllt ist, müßte gezeigt werden, nach welchem Mechanismus sich die zu erwartende polarisationsmäßige Streuung der reflektierten Lichtbündel kompensiert. Die Behandlung des Problems verlangt die Entwicklung von Hilfsmitteln, die die bekannte Beugungstheorie im Hinblick auf den vektoriellen Charakter des Lichts erweitern, denn für die Polarisations Eigenschaften einer reflektierenden Oberfläche ist gerade das unterschiedliche Verhalten der Komponenten des Lichtvektors an der (beugenden) Oberfläche maßgebend. Insbesondere wäre zu zeigen, wie die für die Ellipsometrie grundlegend wichtige Trennung von senkrecht und parallel zur geometrischen Einfallsebene polarisierter Lichtkomponente (s.S.76/77) trotz der sehr verschiedenen Orientierung der lokalen Einfallsebenen zustandekommt.

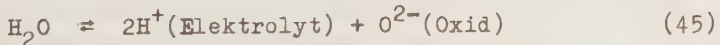
Die Versuchserfahrung lehrt andererseits auch hier, daß eine solche Trennung in scharfer Weise besteht, erkenntlich z.B. daran, daß das reflektierte Licht keine parallel zur geometrischen Einfallsebene polarisierte Komponente enthält,

wenn das einfallende Licht senkrecht zu dieser Ebene polarisiert war. Da somit effektiv nur die geometrische Flächennormale für den Reflexionsvorgang an der Oberfläche maßgebend ist, scheint die Annahme naheliegend zu sein, daß diese ausgezeichnete Richtung auch das Maß für die ellipsometrisch gefundenen Schichtdicken vermittelt. Die Schichtdicken wären demnach als Mittelwert der lokalen Werte $d/\cos\theta$ anzusehen, wobei d die wahre Schichtdicke ist und θ der Winkel zwischen lokaler und geometrischer Flächennormale. Eine einfache Mittelung über die geometrische Oberfläche f führt wegen $\int (1/\cos\theta)df = \sigma f$ (wahre Oberfläche) zu:

$$\frac{\int (d/\cos\theta)df}{\int df} = \frac{\int (1/\cos\theta)df}{f} d = \sigma d$$

D.h. auch bei einer submikroskopisch rauhen Oberfläche sollten die coulometrisch und die ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken vergleichbar sein, da sie von den wahren Werten gleichermaßen um den Oberflächenfaktor σ abweichen.

Die bisher diskutierten Ergebnisse enthielten Aussagen über die Parameter Potential, in der Passivschicht gespeicherte Elektrizitätsmenge und Schichtdicke lediglich im stationären Zustand einer passiven Eisenelektrode. Es sind dies rein thermodynamisch bedingte Größen, denn das stationäre Elektrodenpotential, welches sämtliche sonstigen Parameter festlegt, ist nach Vetter ¹⁴⁾ gegeben durch das thermische Gleichgewicht der Elektronen zwischen Metall und Passivschicht (s.o.) sowie das Gleichgewicht der Reaktion an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt:



Im instationären Zustand hingegen wird insbesondere dieses letztere Gleichgewicht gestört sein, da die Reaktion (45) entsprechend dem Prozeß des Passivschichtaufbaus bzw. -abbaus mit einer Stromdichte $i_S = i - i_K \neq 0$ belastet wird, die sich bei verschiedenen instationären Gesamtstromdichten i aus den gemessenen Korrosionsstromdichten i_K (Punkt 2) ergibt. Die Potentialdifferenz an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt wird

also eine Überspannungskomponente enthalten.

Abb.38 veranschaulicht die Potentialverhältnisse im stationären Zustand und deren mögliche Änderung bei Vorgabe einer instationären Stromdichte i einmal bei unveränderter ($t = 0$) und zweitens bei vergrößerter ($t > 0$) Passivschichtdicke. Die Darstellung trägt der von Vetter ⁹⁾ und Franck ¹¹⁾ gezeigten guten Elektronenleitfähigkeit der Passivschicht des Eisens Rechnung. Diese bedeutet, daß das thermische Gleichgewicht der Elektronen zwischen Metall und Oxid in guter Näherung eingestellt bleibt, auch wenn im instationären Zustand beim Aufbau der neuen Schichtbereiche Elektronenströme fließen. Damit bleibt die Differentialgleichung (44) (S. 139) auch für eine instationäre Stromdichte i gültig und der Schichtbildungsprozeß läßt wie im stationären Fall den Zustand der Ausgangsschicht unverändert, wie es im Potentialverlauf für die beiden instationären Zustände B und C in Abb.38 (s. folgende Seite) zum Ausdruck kommt.

Die Gleichgewichtspotentialdifferenzen $\epsilon_{2b,3}$ berechnen sich nach der zugrundegelegten Reaktionsgleichung (45) zu:

$$\epsilon_{2b,3} = \frac{1}{2F} [\mu_{O^{2-}}(\text{Oxid}) + 2\bar{\mu}_{H^+}(\text{Elektrolyt}) - \mu_{H_2O}] + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}(\text{Elektrolyt}) \quad (46)$$

Als chemisches Potential der O^{2-} -Ionen ist dasjenige im Oxid unmittelbar an der Phasengrenze zum Elektrolyten einzusetzen, woraus die Abhängigkeit $\epsilon_{2b,3}(n_{2b})$ resultiert. Die Überspannung ist in erster Linie abhängig von der Stromdichtekomponente $i_S = i - i_K$ für den Schichtbildungsprozeß. Daneben wird aber ebenfalls mit einer Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Oxides an der Phasengrenze zum Elektrolyten zu rechnen sein, so daß eine Funktion $\eta(n_{2b}, i_S)$ anzusetzen ist.

Während des Überganges zwischen den beiden instationären Zuständen B und C (s. Abb.38) ändert sich n_{2b} , wie aus dem experimentell belegten, sukzessiven Schichtdickenzuwachs (Punkt 5) geschlossen werden kann. Wegen der Gültigkeit von Gl.(44) (S.139) und dem unveränderten Verlauf von $n(x)$ im in-

1	2	3	
Fe	FeO _{n_{2a}}	FeO _{n_{2b}}	Elektrolyt A (i=i ₀)
Fe	FeO _{n_{2a}'}	FeO _{n_{2b}'}	Elektrolyt B (i>i ₀ ; t=0)
Fe	FeO _{n_{2a}'}	FeO _{n_{2b}'}	FeO _{n_{2b}''} Elektrolyt C (i>i ₀ ; t>0)

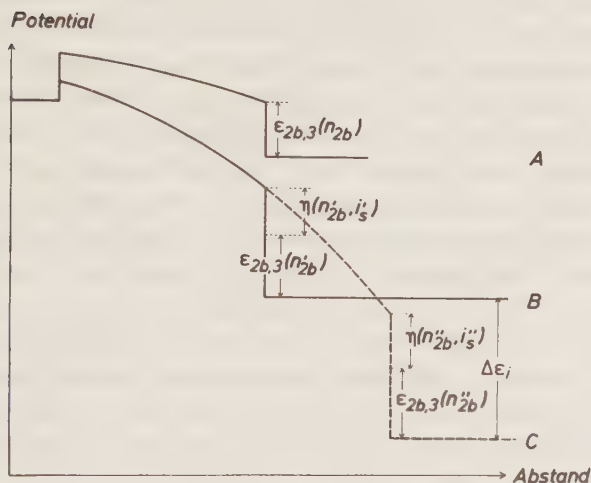


Abb. 38 Schematischer Potentialverlauf an den Phasengrenzen und in der Passivschicht einer Eisenelektrode im stationären (Stromdichte $i = i_0$) und im instationären Zustand (Stromdichte $i > i_0$). Die Potentialdifferenzen an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt setzen sich aus einem Gleichgewichtsanteil $\epsilon_{2b,3}$ und einer Überspannung η zusammen.

neren Schichtbereich gilt nämlich:

$$-\frac{1}{F} \int_{n_{2b}'}^{n_{2b}''} \frac{1}{E(n, i)} d\mu_e(n) = \int_{n_{2b}'}^{n_{2b}''} dx = \Delta d$$

D.h. eine Schichtdickenänderung $\Delta d \neq 0$ bedeutet eine gleichzeitige Änderung $n_{2b}'' - n_{2b}' \neq 0$. Diese Änderung muß aber sehr

klein sein, wie auf Grund der experimentell gefundenen Potentialunabhängigkeit der Korrosionsstromdichte i_K bei konstanter Gesamtstromdichte i (Punkt 3) überlegt werden kann. Die hieraus resultierende Konstanz von $i_S = i - i_K$ während des Überganges zwischen B und C ($i_S'' = i_S'$) bedeutet nämlich wegen der funktionalen Abhängigkeit $\eta(n_{2b}, i_S)$ eine gleichzeitige Konstanz von η und n_{2b} oder aber eine spezielle Änderung dieser beiden Größen, die gerade i_S konstant läßt. Der zweite Fall ist unwahrscheinlich, denn er wäre auf Grund der experimentellen Befunde für alle möglichen Gesamtstromdichten zu fordern, und außerdem müßten die Änderungen von η und n_{2b} solcherart sein, daß sie noch eine zweite funktionale Abhängigkeit erfüllen. Die Überspannung η stellt nämlich gleichzeitig eine Überspannungsänderung $\Delta\eta_K$ für den Korrosionsprozeß dar, welche der Änderung der Korrosionsstromdichte vom stationären Wert $i_{oK} = i_o$ auf i_K entspricht; d.h. es gilt eine Abhängigkeit etwa der Art $\eta = \Delta\eta_K(n_{2b}, i_K/i_{oK})$. Bei der experimentell für verschiedene Gesamtstromdichten i belegten zeitlichen Konstanz von $i_K/i_{oK} = i_K/i_o$ bedeutet dies eine weitere spezielle Verknüpfung von η und n_{2b} , deren Identität mit der oben geforderten unwahrscheinlich ist.

Mit η und n_{2b} bleibt auch $\epsilon_{2b,3}(n_{2b})$ annähernd konstant, sofern nicht etwa das chemische Potential μ_{O_2} der Sauerstoffionen im Oxid sehr stark von dessen Zusammensetzung abhängig ist (s. Gl. (46) S. 142). Damit ändert sich während des Übergangs zwischen den instationären Zuständen B und C (s. Abb. 38) die Potentialdifferenz $\epsilon_{2b,3} + \eta$ an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt praktisch nicht. Die Änderung $\Delta\epsilon_i$ des instationären Elektrodenpotentials findet sich also im wesentlichen als Spannungsabfall in dem neu gebildeten Passivschichtbereich wieder. Wegen der Konstanz des elektrochemischen Potentials der Elektronen in der Schicht gilt daher:

$$\Delta\epsilon_i = \frac{1}{F} [\mu_e(n'_{2b}) - \mu_e(n''_{2b})]$$

Die experimentell beobachteten, beträchtlichen Werte von $\Delta\epsilon_i$ sind bei dem diskutierten, geringen Unterschied zwischen n'_{2b} und n''_{2b} nur durch eine sehr starke Abhängigkeit $\mu_e(n_{2b})$

zu erklären. Eine solche Abhängigkeit ist aber durchaus nahe-
liegend, wenn sich die Zusammensetzung des neugebildeten
Passivschichtbereichs nur wenig von der des stöchiometri-
schen Oxides Fe_2O_3 unterscheidet. In diesem Fall bedeutet
nämlich eine geringe Stöchiometrieänderung eine starke pro-
zentuale Änderung der Fehlstellenkonzentration im Kristall-
gitter und damit eine starke Verschiebung der Fermigrenze.
Die geringe absolute Elektronenleitfähigkeit solcher Oxide
steht nicht im Widerspruch mit der Vorstellung eines thermi-
schen Gleichgewichts der Elektronen an jedem Ort der Passiv-
schicht, da dieses bei den geringen Schichtdicken (Punkt 7)
durch Tunneleffekt eingestellt sein kann. Im Einklang mit der
Vorstellung eines nahezu stöchiometrischen Oxides Fe_2O_3 steht
die Tatsache, daß bei den Korrosionsversuchen keine
 Fe^{2+} -Ionen als Korrosionsprodukte nachzuweisen waren
(Punkt 4).

Das um den Überspannungsanteil reduzierte Elektrodenpoten-
tial $\epsilon_i - \eta$ ist ein reversibles Potential, das nach Vet-
ter ¹⁴⁾ ähnlich wie im stationären Fall aus der freien Reak-
tionsenthalpie ΔG der Reaktion (3) (S.8) zu berechnen ist
nach:

$$\epsilon_i - \eta = \frac{1}{2F} \left. \frac{d\Delta G(n)}{dn} \right|_{n_{2b}} - \frac{RT}{F \lg e} p_H \quad (47)$$

Wegen der Konstanz von η und p_H ist $\Delta \epsilon_i$ vollkommen durch eine
entsprechende Änderung des Differentialquotienten $d\Delta G(n)/dn$
gegeben, die trotz der nur geringen Änderung des Argumentes
 n_{2b} von n_{2b}^I auf n_{2b}^{II} zustandekommt. Die oben diskutierte star-
ke Änderung des chemischen Potentials der Elektronen wird
sich also in einer starken Krümmung der Kurve $\Delta G(n)$ an jener
Stelle n_{2b} bemerkbar machen, die dem nahezu stöchiometrischen
Oxid $\text{FeO}_{n_{2b}}$ entspricht. Der Absolutwert von ΔG andererseits
wird sich mit n_{2b} nur wenig ändern, da die chemischen Poten-
tiale der Ionen sicherlich nicht extrem stark von der Zusam-
mensetzung des Oxides abhängen.

Bisher wurden Übergänge bei konstanter Stromdichte disku-
tiert, bei denen n_{2b} und η auf Grund der experimentellen Er-
gebnisse als praktisch konstant anzusehen waren. Bei ver-

schiedenen Stromdichten jedoch (s. z.B. die Elektrodenzustände A und B in Abb.38 S.143) sind verschiedene Überspannungen $\eta(n_{2b}, i_S)$ zu erwarten, da i_S eine Funktion der Gesamtstromdichte i ist (Punkt 2).

Versuchsweise soll die Überspannung η in Abhängigkeit von der Stromdichte $i_S = i - i_K$ für den Schichtbildungsprozeß als reine Durchtrittsüberspannung formuliert werden (s. dazu K.J.Vetter „Elektrochemische Kinetik“ S.99 ff.):

$$i_S = i_{SA} \left(\exp \left\{ \frac{\alpha_S z_S F}{RT} \eta \right\} - \exp \left\{ - \frac{(1 - \alpha_S) z_S F}{RT} \eta \right\} \right) \quad (48)$$

Dabei ist z_S die Wertigkeit des durchtretenden Ions, α_S der Durchtrittsfaktor und i_{SA} die Austauschstromdichte. Diese Parameter hängen von den Verhältnissen an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ab, also insbesondere von dem p_H -Wert des Elektrolyten und von der Zusammensetzung des Oxides. Die einheitliche Gültigkeit von Gl (47) wird also (sofern überhaupt die Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktion richtig ist) nur für Ergebnisse aus Versuchen bei konstantem p_H -Wert zu erwarten sein, sowie im Falle einer bei den verschiedenen Stromdichten gleichbleibenden Zusammensetzung des Oxides an der Phasengrenze zum Elektrolyten. Letzteres wird annähernd erfüllt sein, wie aus den aufgetretenen Werten von $\epsilon_i - \eta$ geschlossen werden kann, durch welche n_{2b} auf Grund von Gl.(47) bestimmt wird. Bei den durchgeführten Versuchen wurde das Elektrodenpotential ϵ_i und damit auch $\epsilon_i - \eta$ innerhalb eines beschränkten Bereichs variiert, der andererseits auch bei konstanter Stromdichte durchlaufen werden konnte. Insbesondere gibt es zu jedem aufgetretenen ϵ_i ein gleiches, stationäres Potential aus dem Bereich, für den nach Franck u. Weil ¹¹⁾ die stationäre Korrosionsstromdichte konstant ist. Ein Übergang zwischen zwei solchen stationären Potentialen ist offenbar als Spezialfall der diskutierten Übergänge bei konstanter Stromdichte und experimentell nachgewiesener konstanter Korrosionsstromdichte anzusehen. Da sich n_{2b} hierbei praktisch nicht ändert, ist eine entsprechende Konstanz von n_{2b} auch für die diskutierten instationären Übergänge zu erwarten.

Weiterhin kann η als Änderung der Durchtrittsüberspannung für den Korrosionsprozeß beim Übergang zwischen dem stationären Wert $i_{oK} = i_o$ und einem instationären Wert i_K der Korrosionsstromdichte angesetzt werden. Unter Vernachlässigung des kathodischen Anteils der Korrosionsstromdichte erhält man damit:

$$i_K = i_o \exp \left\{ \frac{\alpha_K z_K F}{RT} \eta \right\} \quad (49)$$

Aus Gl.(48) und Gl.(49) ergibt sich:

$$i_S = i_{SA} \left[\left\{ \frac{i_K}{i_o} \right\}^{\frac{\alpha_S z_S}{\alpha_K z_K}} - \left\{ \frac{i_K}{i_o} \right\}^{-\frac{(1 - \alpha_S) z_S}{\alpha_K z_K}} \right] \quad (50)$$

Abb.39 (s. folgende Seite) zeigt zur Prüfung einer solchen Gesetzmäßigkeit die Abhängigkeiten $\lg |i_S/i_o| = f\{\lg(i_K/i_o)\}$, die aus den Ergebnissen der Korrosionsmessungen folgen. Ausgegangen wurde einerseits (in H_2SO_4) von den in Abb.15 (S.51) dargestellten Meßwerten i_K/i_o bei den verschiedenen Werten I/I_o (I = Gesamtstrom). Da die gemessenen Korrosionsströme i_K , abgesehen von eventuellen, kurzfristigen Übergängen nach den Umschaltvorgängen, zeitlich konstant und gleich den $\bar{I}_K$ waren, ergaben sich die benötigten Größen zu $i_K/i_o = \bar{I}_K/I_o$ und $i_S/i_o = (i - i_K)/i_o = I/I_o - \bar{I}_K/I_o$. Für den Elektrolyten $0,01n H_2SO_4 + 1n Na_2SO_4$ wurden i_K/i_o und i_S/i_o entsprechend aus den in Abb.20 (S.70) dargestellten Meßwerten $\bar{I}_K$ unter Verwendung des stationären Stromdichtewertes $i_o = 0,048 \mu A/cm^2$ ermittelt.

Optimale Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Korrosionsmessungen in $1n H_2SO_4$ und Gl.(50) ergab sich mit den Parametern $\alpha_S z_S / \alpha_K z_K = 1,5$; $(1 - \alpha_S) z_S / \alpha_K z_K = 0,5$ und $i_{SA}/i_o = 0,08$ (eingezeichnete Funktion). Die verbleibenden Abweichungen liegen bereits im Streubereich der Meßpunkte. Zur errechneten Funktion gehören auch die eingezeichneten Tafelschen Geraden, die sich gemäß Gl.(50) als asymptotische Grenzfunktionen für sehr große bzw. sehr kleine Werte von i_K/i_o ergeben. Bei den höheren Werten von i_K/i_o (s. Abb.39)

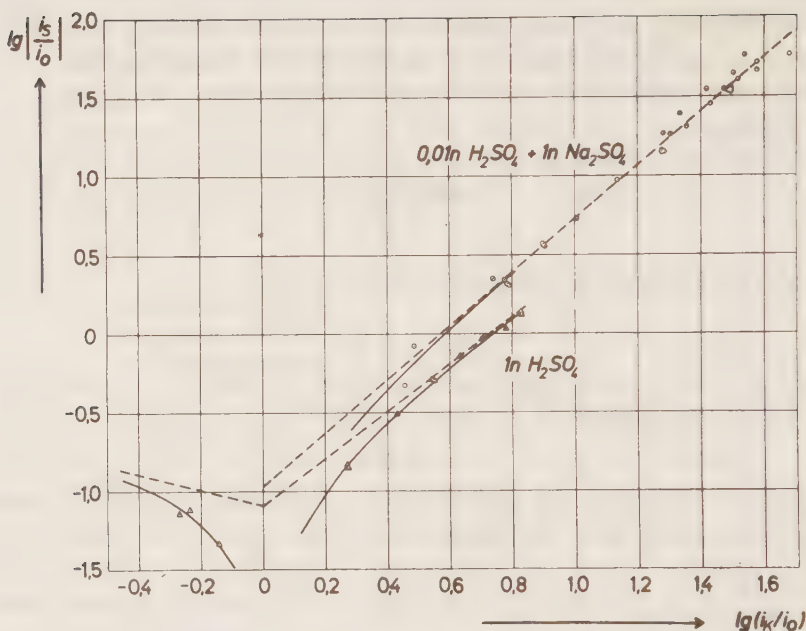


Abb.39 Der experimentell (Meßpunkte) ermittelte Zusammenhang zwischen Überspannung (η proportional $\lg(i_K/i_0)$) und Stromdichte i_S für den Prozeß des Passivschichtaufbaus bzw. -abbaus am Eisen in $1n\ H_2SO_4$ bzw. $0,01n\ H_2SO_4 + 1n\ Na_2SO_4$ ($T = 25^\circ C$) im Vergleich mit Gesetzmäßigkeiten, die sich unter der Annahme einer einfachen Durchtrittshemmung errechnen lassen (durchgezogene Kurven und zugehörige, unterbrochen gezeichnete Tafelsche Geraden).

stellt die anodische Tafel-Gerade ersichtlich bereits eine gute Näherung der tatsächlichen Funktion dar. Diese Tatsache erleichterte etwas die Variationsaufgabe bei der Ermittlung der obigen Zahlenwerte für die Parameter in Gl.(50).

Aus den Meßwerten für die Korrosion in $0,01n\ H_2SO_4 + 1n\ Na_2SO_4$ (s.Abb.39) ergibt sich mit hinreichender Sicher-

heit nur eine Information über den (anodischen) Schichtaufbauprozess, da die gemessenen Korrosionsstromdichten im allgemeinen groß gegenüber dem stationären Wert waren. Der Trend der Meßpunkte läßt sich daher bereits weitgehend durch eine anodische Tafel-Gerade mit der Steigung $\alpha_S z_S / \alpha_K z_K$ darstellen. (Der für kleine Werte $\lg(i_K/i_0)$ stärker abfallende Verlauf von $\lg |i_S/i_0|$ nach Gl.(50) (S.147) wurde mit $(1 - \alpha_S) z_S / \alpha_K z_K = 0,5$ errechnet.) Die Steigung der Geraden ist dem für $1n H_2SO_4$ erhaltenen Wert ähnlich, so daß entsprechend ähnliche Durchtrittsfaktoren wahrscheinlich sind. Ähnlich ist auch der Wert $i_{SA}/i_0 = 0,11$, welcher bei der geringen stationären Stromdichte i_0 jedoch eine gegenüber den Verhältnissen in $1n H_2SO_4$ um ca. 2 Zehnerpotenzen niedrigere Austauschstromdichte für den Schichtbildungsprozeß bedeutet.

Aus den angegebenen Parameterwerten berechnet sich der Durchtrittsfaktor für die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion beim Schichtbildungsprozeß in $1n H_2SO_4$ zu $\alpha_S = 0,75$, während für den Durchtrittsfaktor beim Korrosionsprozeß die Bedingung $\alpha_K = 0,5 z_S/z_K$ erhalten wird. Für die Überspannung ergibt sich damit nach Gl.(49) (S.147):

$$\eta = \frac{RT}{0,5 z_S F} \ln \frac{i_K}{i_0}$$

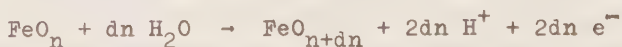
Nimmt man $z_S = 2$ an, so ergibt sich für die beiden in Abb.16 (S.52) dargestellten Korrosionsversuche ($I/I_0 = 3,0$ bzw. $6,1$) $\eta = 25$ mV bzw. 42 mV als Anteil der Überspannung an den Beiträgen von ca. 110 mV bzw. 170 mV, um die sich das Elektrodenpotential beim Übergang vom stationären auf den instationären Zustand ändert (bezogen auf den Zeitpunkt der Stromumschaltung).

Die Gleichungen (48) und (49) (S.146 u. 147) sind zeitunabhängig gültig, solange der Schichtbildungsprozeß mit der zeitlich konstanten Stromdichte $i_S = -i_K$ stattfindet. Wegen der annähernd konstanten Eigenschaften des neu gebildeten Passivschichtmaterials sollte dabei ein näherungsweise linearer Anstieg des Elektrodenpotentials mit der Zeit zu beobachten sein. Im Experiment bildet sich ein solcher Anstieg jedoch erst im Laufe einer gewissen Zeitspanne nach dem Um-

schalten von der stationären Stromdichte i_0 auf den instationären Wert i aus, so daß die Vorgänge während dieser Übergangszeit einer gesonderten Betrachtung bedürfen.

Die Stromdichteänderung $i-i_0$ wird in der Passivschicht wegen deren guter Elektronenleitfähigkeit zunächst nur durch einen Elektronenstrom getragen, da noch kein elektrisches Feld für einen erhöhten Ionenstrom aufgebaut ist. An der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt andererseits wird $i-i_0$ anfangs vollständig für die Doppelschichtumladung verbraucht. Der damit verbundene Aufbau der Überspannung η ist größenordnungsmäßig nach einer Zeit $R_D C$ abgeschlossen, die sich aus dem Durchtrittswiderstand $R_D = \eta/(i-i_0)$ und der Doppelschichtkapazität C ergibt. Mit dem oben diskutierten Beispiel $\eta = 25$ mV bei $i = 3i_0$, einem Wert $i_0 = 5,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (s.S.30) und einer angenommenen Doppelschichtkapazität von $C = 5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ liegt $R_D C$ in der Größenordnung von 10^{-2} sec, so daß die Doppelschichtumladung nur einen vernachlässigbaren Bruchteil der beobachteten Übergangszeit darstellen kann.

In erster Linie werden also Vorgänge innerhalb der Passivschicht selbst zu betrachten sein. Diese beginnen bereits während des Aufbaus der Überspannung, denn dabei gewinnt der Ionendurchtritt durch die Phasengrenze Oxid/Elektrolyt auf Kosten der Doppelschichtumladung einen zunehmenden Anteil am Gesamtstrom. Die Wirkung des Ionenstroms besteht zunächst in einer Autoxydation des elektrolytseitigen Oxides, welche je nach Art der durchtretenden Ionen zu formulieren ist als:



Die freiwerdenden Elektronen fließen als Teil des Elektronenstroms zum Metall hin ab. Durch die lokale Autoxydation entsteht ein Gradient des chemischen Potentials der Elektronen im elektrolytseitigen Schichtbereich und somit ein elektrisches Feld, welches den Ionenstrom ins Schichtinnere fortzusetzen beginnt. Damit werden (wieder nach den obigen Reaktionsgleichungen) weitere Schichtbereiche autoxydiert, wodurch der Ionenstrom sukzessive bis zum metallseitigen Oxid

vorgetragen wird.

Da die Autoxydation der Passivschicht mit einer Verlagerung des Leitungsmechanismus von der (guten) Elektronen- zur (schlechten) Ionenleitung verbunden ist, wird sie sicherlich weitgehend zu jenem experimentell zu beobachtenden Zeitpunkt abgeschlossen sein, an dem das Elektrodenpotential durch ein lokales Maximum geht (s. z.B. Abb.16 S.52). Danach, also ca. 5 bis 10 sec nach der Einschaltung des instationären Stroms ist mit den experimentell gefundenen, konstanten Stromdichten für den Korrosions- bzw. Schichtbildungsprozeß zu rechnen, denn der Ionenstrom durch die Phasengrenze Oxid/Elektrolyt enthält jetzt keine für die Oxydation verbrauchte Komponente mehr, während sich die Überspannung bereits früher eingestellt hat.

Der im weiteren Zeitablauf vorübergehend fallende Potentialverlauf deutet auf einen verborgenen Zeitparameter in Gl.(44) (S.139) hin. Z.B. könnte das elektrische Feld E für den Ionentransport in der Passivschicht, bzw. das chemische Potential μ_e der Elektronen mit einer gewissen Abklingzeit von der Vorgeschichte, also der ursprünglich niedrigeren (stationären) Stromdichte, abhängig sein. Dies entspräche einer für verschiedene Stromdichten unterschiedlichen Gitterstruktur des Passivschichtmaterials im Sinne einer größeren Ionenleitfähigkeit für höhere Stromdichten. Durch einen solchen Effekt kann auf leichte Weise auch das stets zu beobachtende Potentialminimum nach der Zurückschaltung des Stroms auf den stationären Wert erklärt werden. Hier würde nach einer sukzessiven Desoxydation des Schichtmaterials (Umkehrung der oben beschriebenen Vorgänge) zunächst noch ein stärker gestörtes Passivoxid infolge der vorausgegangenen höheren Stromdichte vorliegen, so daß zur Aufrechterhaltung der vorgegebenen stationären (Ionen-) Stromdichte ein schwächeres elektrisches Feld notwendig ist als im endgültigen stationären Zustand. Weiterhin bietet sich mit der diskutierten Vorstellung eine (zumindest partielle) Erklärung für die verhältnismäßig hohen inneren Feldstärken an, die für die Passivschicht des Eisens in $0,01n\ H_2SO_4 + 1n\ Na_2SO_4$ trotz der geringen Stromdichtewerte in diesem System zu registrieren waren.

Literaturverzeichnis

=====

- 1) W.Hisinger u. Gilb. Ann. 27 , 275 (1807)
J.J.Berzelius
- 2) Ch.F.Schönbein u. Phil. Mag. (3) 9 , 53 , 57 , 122
M.Faraday (1836)
- 3) K.J.Vetter "Über den Mechanismus der elektroly-
tischen Passivschichtbildung" in
H.Fischer, K.Hauße und W.Wiederholt
"Passivierende Filme und Deckschich-
ten", Springer-Verlag, 1956, S.72
- 4) K.J.Vetter "Elektrochemische Kinetik", Springer-
Verlag, 1961, S.602 ff.
- 5) K.J.Vetter J. electrochem. Soc. 110 , 597 (1963)
- 6) U.F.Franck "Elektronen- und Ionenleitung in
elektrolytischen Deckschichten und
ihre Bedeutung für die Passivität der
Metalle" in W.Schottky "Halbleiter-
probleme II", Braunschweig, 1955,
S.214
- 7) F.Flade Z. physik. Chem. A 76 , 513 (1911)
- 8) U.F.Franck Z. Naturf. 4a , 378 (1949)
- 9) K.J.Vetter Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
55 , 274 (1951)
- 10) K.J.Vetter Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
physik. Chem. 59 , 67 (1955)
- 11) U.F.Franck u. Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
K.G.Weil physik. Chem. 56 , 814 (1952)
- 12) K.J.Vetter Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
physik. Chem. 62 , 642 (1958)
- 13) K.E.Heusler, Z. physik. Chem. NF 15 , 149 (1958)
K.G.Weil u.
K.F.Bonhoeffer
- 14) K.J.Vetter Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
physik. Chem. 66 , 577 (1962)
- 15) H.Beinert u. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
K.F.Bonhoeffer 47 , 441 , 536 (1941). Vergl. auch
zur Passivität des Eisens die Arbei-
ten von K.F.Bonhoeffer und Mitarbei-
tern:
- K.F.Bonhoeffer Naturwissenschaften 31 , 270 (1943) ;
Ber. Sächs. Akad. Wiss. 95 , 57
(1943)
- K.F.Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
E.Brauer u. 52 , 29 (1948)
G.Langhammer

- K.F.Bonhoeffer,
V.Haase u.
G.Langhammer
K.F.Bonhoeffer u.
G.Langhammer
- 16) K.J.Vetter
17) K.J.Vetter
18) K.J.Vetter
19) K.G.Weil
20) L.Tronstad u.
C.W.Borgmann
L.Tronstad u,
T.Höverstad
L.Tronstad
21) P.Drude
22) W.Schwarz
23) K.F.Bonhoeffer u.
K.J.Vetter
24) K.J.Vetter
25) R.Abend
26) N.D.Greene,
W.D.France u.
B.E.Wilde
27) W.Hacker,
A.Zimmermann u.
H.Rechmann
28) G.Jander u.
K.F.Jahr
29) H.Poincaré
30) P.Drude
31) L.Tronstad
32) R.M.Emberson
33) A.B.Winterbottom
34) C.V.Kent u.
J.Lawson
- Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52 , 60 (1948)
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52 , 67 (1948)
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58 , 230 (1954)
Z. physik. Chem. 202 , 1 (1953)
Z. physik. Chem. NF 4 , 165 (1955)
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 , 711 (1955)
Trans. Faraday Soc. 30 , 349 (1934)
Z. physik. Chem. Abt.A 170 , 172 (1934)
Trans. Faraday Soc. 29 , 502 (1933)
Wied. Ann. 36 , 865 (1889)
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 , 170 (1951)
Z. physik. Chem. 196 , 142 (1950)
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 , 675 (1951) ;
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 , 16 , 106 (1952)
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1958
Corrosion Houston 21 , 275 (1965)
Z. analyt. Chem. 129 , 104 (1949)
"Maßanalyse", Verlag de Gruyter u. Co., Berlin, 1961, S.58
Théorie Mathématique de la Lumière 2 , 275 (1892)
Wied. Ann. 34 , 489 (1888)
Det Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Skrifter Nr.1 , 1 - 248 (1931)
J. Opt. Soc. Amer. 26 , 443 (1936)
J. Sci. Instr. 14 , 203 (1937)
J. Opt. Soc. Amer. 27 , 117 (1937)

- 35) G.Sziivessy "Methoden z. Nachw. ellipt. Polarisation" in Handb. d. Physik Bd.19 , Springer-Verlag, Berlin, 1928, S.930
- 36) A.B.Winterbottom Det Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Skrifter Nr.1 , 67 (1955)
- 37) T.C.Fry J. Opt. Soc. Amer. 16 , 1 (1928)
- 38) F.Kohlrausch "Praktische Physik", Bd.I , 21.Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart, 1960, S.660
- 39) J.Koenigsberger Ann. Physik 43 , 1213 (1914)
- 40) R.B.Sosmann u. J.C.Hostetter J. Amer. Chem. Soc. 38 , 807 (1916)
- 41) H.Mayer "Physik dünner Schichten", Teil I , Wissensch. Verlagsges., Stuttgart, 1950, S.34

Lebenslauf

Am 4. Juli 1937 wurde ich in Elbing als Sohn des Lehrers Richard Gorn und seiner Ehefrau Helene, geborene Valentin, geboren. Die Grundschule bzw. Volksschule besuchte ich in Elbing (Herbst 1943 bis zur Flucht aus Ostpreußen im Winter 1944/45), Königerode/Harz, Alterode/Harz und Bederkesa bei Bremerhaven. 1948 bezogen meine Eltern endgültigen Wohnsitz in Neustadt/Holstein, wo ich zunächst die örtliche Mittelschule besuchte. Ab 1950 besuchte ich im benachbarten Eutin die Oberschule, an der ich 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Nach 2 Semestern Physikstudium an der Universität Kiel übersiedelte ich nach Berlin, wo ich auch 1968 heiratete. Mein Physikstudium setzte ich an der Freien Universität Berlin fort, an der ich 1959 die Diplom-Vorprüfung und 1962 die Diplom-Hauptprüfung ablegte. Nachdem ich mich in meiner Diplomarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K.J. Vetter mit dem Problem der ellipsometrischen Bestimmung von Oberflächenschichten beschäftigt hatte, wurde ich von ihm mit den Arbeiten zur vorliegenden Dissertation betraut. Daneben war ich als wissenschaftlicher Hilfsassistent beschäftigt, bzw. mit der Wahrnehmung der Dienstgeschäfte eines Wissenschaftlichen Assistenten beauftragt. Seit 1967 bin ich als Wissenschaftlicher Assistent von Herrn Prof. Dr. K.J. Vetter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Freien Universität Berlin tätig.

